

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年3月8日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/16095 A1

- | | | | | |
|---|-------------------------|---|--|----|
| (51) 国際特許分類 ⁷ :
311/29, B41M 5/26, 5/30 | C07C 311/21, | 特願2000/53481 | 2000年2月29日 (29.02.2000) | JP |
| | | 特願2000/53482 | 2000年2月29日 (29.02.2000) | JP |
| | | 特願2000/109768 | 2000年4月11日 (11.04.2000) | JP |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP00/05028 | 特願2000/109770 | 2000年4月11日 (11.04.2000) | JP |
| (22) 国際出願日: | 2000年7月27日 (27.07.2000) | 特願2000/116546 | 2000年4月18日 (18.04.2000) | JP |
| | | 特願2000/172811 | 2000年6月9日 (09.06.2000) | JP |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱製紙株式会社 (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.) [JP/JP]; | | |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | 〒100-0005 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 Tokyo | | |
| (30) 優先権データ: | | (JP). | | |
| 特願平11/246321 | 1999年8月31日 (31.08.1999) | JP | (72) 発明者; および | |
| 特願平11/251576 | 1999年9月6日 (06.09.1999) | JP | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 膝館 祥治 | |
| 特願平11/344851 | 1999年12月3日 (03.12.1999) | JP | (HIZATATE, Shoji) [JP/JP]. 塚田 英孝 (TSUKADA, | |
| 特願2000/21474 | 2000年1月31日 (31.01.2000) | JP | Hidetaka) [JP/JP]. 加藤 隆久 (KATO, Takahisa) [JP/JP]. | |
| 特願2000/24197 | 2000年2月1日 (01.02.2000) | JP | | |

[続葉有]

(54) Title: ELECTRON-RECEIVING COMPOUND AND THERMAL RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 電子受容性化合物および感熱記録材料

(57) Abstract: A novel electron-receiving compound having a structure of a specific benzenesulfoneamide derivative; and a thermal recording material containing the electron-receiving compound in its thermal recording layer, a thermal recording material containing two or more of the specific benzenesulfoneamide derivatives, a thermal recording material containing a benzenesulfoneamide derivative and a diphenylsulfone derivative, a thermal recording material containing a specific benzenesulfoneamide derivative and an ultraviolet ray absorbing agent or an aromatic isocyanate compound, and further a thermal recording material having a supporting material comprising a used paper pulp or a non-wood pulp are disclosed. These thermal recording materials are excellent in the responsibility to heat, the storage stability for blank/recorded image, saturated thickness, the light stability of image portions.

(57) 要約:

特定構造のベンゼンスルホンアミド誘導体からなる新規な電子受容性化合物、並びに感熱記録層に、上記電子受容性化合物を含む感熱記録材料、二種以上の特定のベンゼンスルホンアミド誘導体を含む感熱記録材料、ベンゼンスルホンアミド誘導体とジフェニルスルホン誘導体を含む感熱記録材料、特定のベンゼンスルホンアミド誘導体と紫外線吸収剤または芳香族イソシアネート化合物を含む感熱記録材料、さらには支持体に古紙パルプ、非木材パルプを用いた感熱記録材料が開示されている。

これらの感熱記録材料は、熱応答性、地肌/記録画像の保存性、飽和濃度、画像部の耐光保存性などに優れている。



高木克吉 (TAKAGI, Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒100-0005
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三菱製紙株式会
社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): DE, JP, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(74) 代理人: 中村静男 (NAKAMURA, Shizuo); 〒110-0016
東京都台東区台東2丁目24番10号 エスティビル3階
Tokyo (JP).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

電子受容性化合物および感熱記録材料

5 技術分野

本発明は、電子受容性化合物および感熱記録材料に関する。さらに詳しくは、本発明は、熱応答性に優れた感熱記録材料を与える新規な電子受容性化合物、並びに熱応答性、地肌／記録画像の保存性、飽和濃度、画像部の耐光保存性などに優れた感熱記録材料、さらには古紙パルプを含む支持体を用いた地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料や、非木材パルプを含む支持体を用いた熱応答性に優れた感熱記録材料に関するものである。

背景技術

感熱記録材料は、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体並びに、電子受容性の顕色剤とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるものである。このような感熱記録材料は、比較的簡単な装置で記録が得られ、保守が容易なこと、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券の自動販売機など広範囲の分野に利用されている。

特に近年は、ガス、水道、電気料金等の領収書、金融機関のＡＴＭの利用明細書、各種レシートなど、財務関係の記録用紙にも感熱記録材料が用いられるようになってきている。

この様に感熱記録材料の用途、需要が多種多様に拡大する中、省電力、高速印字においても、十分な記録画像が得られる高い熱応答性を有する感熱記録材料が要求されるようになってきている。この熱応答性には、電子受容性化合物の特性

が大きく関わっている。

しかしながら、感熱記録材料は、加熱により記録画像を得るものであり、高い熱応答性を実現した場合、高温や高湿度の条件下に長時間曝された場合、記録画像が劣化したり、地肌かぶりが大きくなってしまふ欠点がある。この記録画像の劣化と地肌かぶりにより、画像と地肌のコントラストが失われることになる。従って、高い熱応答性や飽和濃度を有しながら、地肌かぶりが少なく、地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料の開発が望まれている。

また、種々の薬品と接する可能性があり、例えば水性インク、油性インク、蛍光ペン、朱肉、接着剤、ジアゾ現像液等の事務用品、或いはハンドクリーム、ヘアトニック、乳液等の化粧品等に対する耐薬品性や、塩化ビニリデンフィルム、合成皮革に含まれる可塑剤に対する耐性が要求されるようになってきている。

さらに、高い熱応答性、高い発色濃度、ならびに地肌の白色度などの基本的特性に加えて、屋外や窓越しの日光、室内で蛍光灯光などに曝された場合の画像部、地肌部の保存性（耐光保存性）が良好な感熱記録材料が要求されるようになってきた。すなわち、太陽光や蛍光灯光などの光に長時間曝されても地肌の変色が小さく、画像劣化の少ない感熱記録材料である。光による地肌変色もしくは画像劣化が大きいと、地肌と画像のコントラストが小さくなり、判読が難しくなるという問題が発生する。

高い熱応答性を有しながら、地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料として、特公平 5-13071 号公報に電子受容性化合物としてベンゼンスルホンアミド誘導体を用いたものが記載されている。しかしながら、この感熱記録材料は、実用上十分な熱応答性及び、記録画像保存性が得られているとは言い難い。

また、記録画像の保存性に優れる感熱記録材料は、特開平 10-862 号公報、同 10-29969 号公報等に記載されているが、熱応答性の点で不十分であり、実用的な高速記録への対応は困難であった。

一方、感熱記録材料の耐光保存性を向上させる方法として、特開昭 50-10

4 6 5 0 号公報に紫外線吸収剤を添加する方法が記載されている。紫外線吸収剤の中でも特にベンゾトリアゾール誘導体を添加することが特許公報第 2 7 2 7 2 3 4 号、特開平 7 - 4 7 7 6 4 号公報に記載されている。しかしながら、これら紫外線吸収剤を添加しただけでは、地肌の耐光保存性には向上が見られるものの、

5 画像の耐光保存性が十分であるとは言い難い。

ところで、感熱記録材料の支持体には、資源問題等からの要請により、支持体に古紙パルプを含有することが望まれている。感熱記録材料の支持体に古紙パルプを含有することは、特開昭 5 8 - 2 5 9 8 6 号公報、特公平 7 - 8 5 9 4 5 号公報等に既に記載されている。

10 しかしながら、これら支持体に古紙パルプを含有した感熱記録材料は、実用上十分な地肌／記録画像の保存性が得られているとは言い難い。また、環境、資源問題等からの要請により、支持体に非木材パルプを含有する事が望まれるようになってきている。非木材パルプの原料となる非木材繊維物質は、何れも極めて短期間で成長し、収穫することができる。

15

発明の開示

このような事情のもとで、本発明の第 1 の目的は、熱応答性に優れた感熱記録材料を与える新規な電子受容性化合物を提供することにある。第 2 の目的は、熱応答性、地肌／記録画像の保存性、飽和濃度、画像部の耐光保存性などに優れた

20 感熱記録材料、さらには古紙パルプを含む支持体を用いた地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料や、非木材パルプを含む支持体を用いた熱応答性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

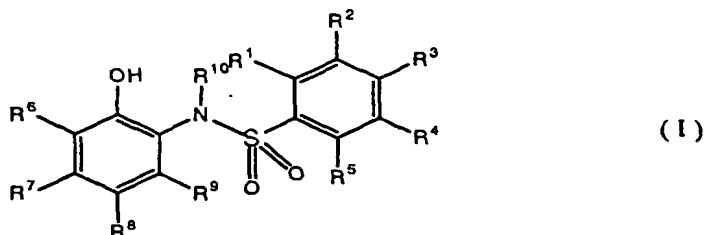
そこで、本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定構造のベンゼルスルホンアミド誘導体により、第 1 の目的を達成し得ること、

25 また、感熱記録層中に、特定のベンゼルスルホンアミド誘導体からなる電子受容性化合物、あるいはこのものと、特定の他の電子受容性化合物や添加剤とを含む

感熱記録材料により、第2の目的を達成し得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式 (I)



(式中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^1 \sim R^5$ および $R^6 \sim R^9$ のそれぞれの中から選ばれる任意の2つの基はたがいに連結して環を形成していてもよく、 R^{10} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示す。)

で表される電子受容性化合物、

(2) N, N' -ビス(2-ヒドロキシフェニル) - 4, 4' -ビフェニルジスルホンアミドからなる電子受容性化合物、

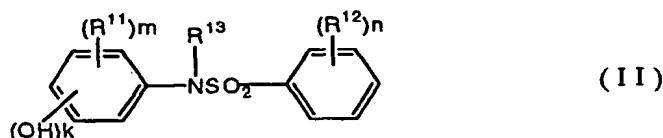
(3) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、前記一般式 (I) で表される電子受容性化合物およびN, N' -ビス(2-ヒドロキシフェニル) - 4, 4' -ビフェニルジスルホンアミドの中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録材料 (以下、感熱記録材料 I と称す。)、

(4) 支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与性

の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料、または該感熱記録材料の感熱記録層上に少なくとも1層の保護層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中に、前記一般式(I)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体およびN, N'-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-4, 4'-ビフェニルジスルホンアミドの中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録材料(以下、感熱記録材料IIと称す。)、

(5) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を

設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式(II)



(式中、R¹¹、R¹²およびR¹³は、それぞれ炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシル基、炭素数2~4のアルケニル基、炭素数7~10のアラルキル基または炭素数6~14のアリール基を示し、nは0~5の整数、mは0~4の整数、kは1または2を示す。)

で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも2種を含むことを特徴とする感熱記録材料(以下、感熱記録材料IIIと称す。)、

(6) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、ベンゼンスルホンアミド誘導体、およびジフェニルスルホン誘導体を含むことを特徴とする感熱記録材料(以下、感熱記録材料IVと称す。)、

(7) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時

反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、前記一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種と、紫外線吸収剤を含むことを特徴とする感熱記録材料 (以下、感熱記録材料 V と称す。)

- 5 (8) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、前記一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種と、芳香族イソシアネート化合物を含むことを特徴とする感熱記録材料 (以下、感熱記録材料 VI と称す。)、

- 10 (9) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該支持体が古紙パルプを含み、かつ該電子受容性化合物として、前記一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体を用いたことを特徴とする感熱記録材料 (以下、感熱記録材料 VII と称す。)、および

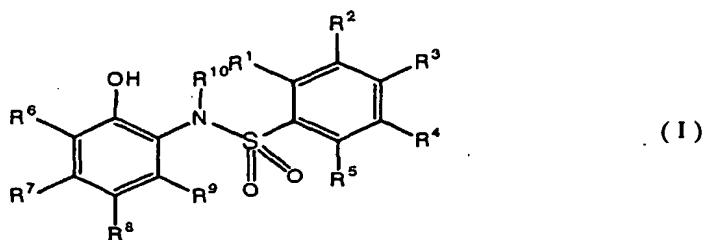
- 15 (10) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が非木材パルプを含み、かつ該電子受容性化合物としてベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、
20 安息香酸誘導体およびジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種を用いたことを特徴とする感熱記録材料 (以下、感熱記録材料 VIII と称す。)
を提供するものである。

図面の簡単な説明

- 25 図 1 ～ 図 6 は、それぞれ実施例 1 ～ 6 で得られた化合物の ^1H -NMR チャートである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の電子受容性化合物は、一般式 (I)



で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体からなるものである。

上記一般式 (I) において、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4、好ましくは 1～2 のアルキル基、炭素数 1～4、好ましくは 1～2 のアルコキシル基、炭素数 2～4、好ましくは 2～3 のアルケニル基、炭素数 7～10、好ましくは 7～8 のアラルキル基または炭素数 6～14、好ましくは 6～10 のアリール基を示し、 $R^1 \sim R^5$ および $R^6 \sim R^9$ のそれぞれの中から選ばれる任意の 2 つの基はたがいに連結して環を形成していてもよい。 R^{10} は水素原子、炭素数 1～4、好ましくは 1～2 のアルキル基、炭素数 2～4、好ましくは 2～3 のアルケニル基、炭素数 7～10、好ましくは 7～8 のアラルキル基または炭素数 6～14、好ましくは 6～10 のアリール基を示す。

前記一般式 (I) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-アリルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-クロルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-フェニルベンゼンスルホンアミド、

ンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-エチル-p-トルエンスルホンアミド、
5 N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-アリル-ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-アリル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-ベンジル-ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-1-ナフトレンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-2-ナフトレンスルホンアミド、N-(1-ヒドロキシ-2-ナフチル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシ-3-ナフチル)ベンゼンスルホンアミド、N-(1-ヒドロキシ-2-ナフチル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシ-3-ナフチル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)-1-ナフトレンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)-2-ナフトレンスルホンアミド、等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

これらのベンゼンスルホンアミド誘導体は、2-アミノフェノール誘導体とベンゼンスルホニルクロリド誘導体から容易に合成することができる。

これらのベンゼンスルホンアミド誘導体の中でもN-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミドと、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドが好適である。これらは、電子受容性化合物としての特性以外にも、合成原料が容易に入手できること、経済性、収率等の点でも優れている。

25 本発明の電子受容性化合物であるベンゼンスルホンアミド誘導体は、一般式(I)に示される様に2位にヒドロキシル基を有している。これまでに特公平5

ー 1 3 0 7 1 等で報告されているベンゼンスルホンアミド誘導体は、4位および3位にヒドロキシ基を有するもののみであり、一般式(I)に示される様なヒドロキシ基を2位に有するものは全く開示されていない。

本発明はまた、N, N' -ビス(2-ヒドロキシフェニル) - 4, 4' -ビフェニルジスルホンアミドからなる電子受容性化合物をも提供する。

一般式(I)で示される化合物やN, N' -ビス(2-ヒドロキシフェニル) - 4, 4' -ビフェニルジスルホンアミドのようなオルト位にヒドロキシ基を有するベンゼンスルホンアミド誘導体を電子受容性化合物として用いることにより、得られる感熱記録材料は、特異的に高い熱応答性を実現することができる。

10 本発明の感熱記録材料は、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けたものであって、感熱記録材料I~VIIIの8種の態様があり、それぞれの感熱記録材料について説明する。

感熱記録材料Iは、感熱記録層中に、電子受容性化合物として、前記一般式(I)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体やN, N' -ビス(2-ヒドロキシフェニル) - 4, 4' -ビフェニルジスルホンアミドを含むものである。これらは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、電子受容性化合物としては、一般式(I)で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体やN, N' -ビス(2-ヒドロキシフェニル) - 4, 4' -ビフェニルジスル
20 ホンアミドとともに、その特性を損なわない範囲で他の電子受容性化合物を併用することができる。

具体的な電子受容性化合物の例としては、

(1) スルホンアミド系：N - (3-ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (4-ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N - (3-ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (4-ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド、N - (3-ヒドロキシフェニル) - p
25

- ーエチルベンゼンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－p－エチルベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－p－メトキシベンゼンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－p－メトキシベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－p－アリルベンゼンスル
5 ホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－p－アリルベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－p－ベンジルベンゼンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－p－ベンジルベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－p－クロルベンゼンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－p－クロルベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロ
10 キシフェニル）－p－フェニルベンゼンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－p－フェニルベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－N
15 －メチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－N－エチル
20 －p－トルエンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル－ベンゼンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル
25 ル－ベンゼンスルホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル－p－トルエンスルホンアミド、N－（４－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル
－p－トルエンスルホンアミド、N－（２，４－ジヒドロキシフェニル）ベンゼ
ンスルホンアミド、N－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－p－トルエンスル
ホンアミド、N－（３－ヒドロキシフェニル）－１－ナフタレンスルホンアミド、
N－（４－ヒドロキシフェニル）－１－ナフタレンスルホンアミド、N－（３－

- ヒドロキシフェニル) - 2 - ナフタレンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ナフタレンスルホンアミド、N - ブチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) メタンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) エタンスルホンアミド、N - メチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) エタンスルホンアミド、N - エチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) エタンスルホンアミド、N - ブチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) エタンスルホンアミド、N - メチル - N - (3 - ヒドロキシフェニル) エタンスルホンアミド、N - メチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロパンスルホンアミド、N - (4 - ヒドロキシフェニル) ブタンスルホンアミド、N - メチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) ブタンスルホンアミド、N - ブチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) ブタンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) ブタンスルホンアミド、N - (3 - ヒドロキシフェニル) ヘキサンスルホンアミド、N - メチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) エタンスルホンアミド、N - ブチル - N - (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサンスルホンアミド等
- 15 (2) ジフェニルメタン誘導体：2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - フェニルエタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸ブチル、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) 酢酸エチル、1, 1 - ビス (4 -
- 20 ヒドロキシフェニル) - 2, 2 - ジエチルエタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2, 2 - ジブチルエタン等
- (3) 安息香酸誘導体：4 - ヒドロキシ安息香酸メチル、4 - ヒドロキシ安息香酸エチル、4 - ヒドロキシ安息香酸プロピル、4 - ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、4 - ヒドロキシ安息香酸ブチル、4 - ヒドロキシ安息香酸イソブチル、
- 25 4 - ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4 - ヒドロキシ安息香酸メチルベンジル等、特開平 11 - 322727 号公報、国際公開 WO 99 / 51444 号公報等に記

載のヒドロキシ安息香酸化合物、

- (4) サリチル酸誘導体：4-n-オクチルオキシサリチル酸亜鉛、4-n-ブチルオキシサリチル酸亜鉛等の特開平6-127131号報記載のサリチル酸誘導体、3,5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛、5-モノ(α-メチルベンジル)サリチル酸亜鉛等の特開平6-286303号公報記載のサリチル酸誘導体、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸亜鉛等の特開平9-315011号公報、特開平10-250237号公報記載のサリチル酸誘導体、4-β-p-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸、4-β-p-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸亜鉛、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸亜鉛等の特開昭62-169681号公報、特開昭63-22683号公報、特開昭63-95977号公報記載のサリチル酸誘導体、サリチル酸アミド、サリチル酸アニリド等のサリチル酸アミド誘導体、
- (5) 尿素誘導体：4,4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4,4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニル尿素等の特開平7-47772号公報、特開平7-149050号公報、特開平10-44618号公報記載の尿素誘導体、N-(3-スルホニルアミノフェニル)-N'-フェニルウレア、N-(4-スルホニルアミノフェニル)-N'-フェニルウレア等の特開平7-304727号公報、特開平10-315634号公報、特開平11-170706号公報記載の尿素誘導体、N-ベンゼンスルホニル-p-(フェニルウレイン)ベンズアミド、N-ベンゼンスルホニル-p-(フェニルチオウレイレン)ベンズアミド、N-フェニル-N'-(p-ベンゾイルアミノスルホニル)フェニルウレア、N-フェニル-N'-(p-ベンゾイルアミノスルホニル)フェニルチオウレア等、特開平10-315634号公報、特開平11-208123号公報記載の尿素誘導体、3-(フェニルカルバモイルスルファモイル)カルバニリド、3-(フェ

ニルカルバモイルスルファモイル) チオカルバニリド、2- (フェニルカルバモイルスルファモイル) カルバニリド、2- (フェニルカルバモイルスルファモイル) チオカルバニリド、4- (フェニルカルバモイルスルファモイル) カルバニリド、4- (フェニルカルバモイルスルファモイル) チオカルバニリド、N- (3- (N'-メチルチオウレイド) フェニルスルホニル) -N'-フェニルウレア等の特開平11-245524号公報、特開平11-254836号公報、特開平11-263067号公報記載の尿素誘導体、4, 4'-ビス(2- (フェニルカルバモイルアミノ) フェニル) スルホニルアミノカルボニルアミノ) ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(4- (フェニルカルバモイルアミノ) フェニル) スルホニルアミノカルボニルアミノ) ジフェニルメタン等、特開平11-263071号公報記載の尿素誘導体、特開平11-198528号公報、特開平11-198533号公報、特開平11-227327号公報記載のイソシアナートアダクト体化合物等を挙げることができる。また、これらの電子受容性化合物は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

15 また、本発明の感熱記録材料Iの感熱記録層には、添加剤として、リン酸エステル誘導体を含有させることができる。これにより、より優れた熱応答性を得ることができる。

具体的なリン酸エステル誘導体の例としては、ジフェニルホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル) ホスフェート、ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェート、ビス(4-クロロフェニル) ホスフェート、ビス(ベンジルオキシフェニル) ホスフェート、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスフェート、ジメチルオキシホスフェート、ジエチルオキシホスフェート、ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ホスフェート及び、それらの塩等を挙げることができるが、
25 本発明に係わるリン酸エステル誘導体は、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、或いは2種類以上併用して使用することができる。この中で

も特に、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェートが好ましく用いられる。

本発明の感熱記録材料Iは、一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と電子受容性化合物を主成分とし、これらをバインダーなどに分散した後、支持体上に塗布して感熱記録層を設け、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光などで加熱することにより、染料前駆体、電子受容性化合物、ならびに本発明の共反応体が瞬時反応し記録画像が得られるものである。上記感熱記録層には顔料、増感剤、バインダー、酸化防止剤、ならびにステイキング防止剤などが必要に応じて添加される。

10 支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、合成樹脂ラミネート紙、合成紙、金属箔、蒸着シート、或いはこれらを貼り合わせ等で組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。

15 本発明の感熱記録材料Iを構成する感熱記録層に用いられる染料前駆体としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられているものに代表されるが、これらに制限されることはない。

具体的な例を挙げれば、次のとおりである。

(1) トリアリールメタン系化合物：3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾー

ルー-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3,3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリドなど、

- 5 (2) ジフェニルメタン系化合物: 4,4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオーラミン、N-2,4,5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなど、

- (3) キサンテン系化合物: ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフル
 10 オラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリ
 15 ノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-
 20 ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフル
 25 リル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなど、

- (4) チアジン系化合物: ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベン

ソイルロイコメチレンブルーなど、

(5) スピロ系化合物：3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフトー(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、
5 3-プロピルスピロベンゾピランなどを挙げることができるが、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

本発明の感熱記録材料Iを構成する感熱記録層に含まれる種々の発色成分は、分散媒中に分散された分散液として支持体上に塗布、乾燥される。その分散液は、
10 発色成分を構成する化合物を乾式粉碎して分散媒中に分散する方法、または発色成分を構成する化合物を分散媒に混入し湿式粉碎する方法などにより得られる。

該分散液中の発色成分を構成する化合物の粒径は、通常7 μm 以下であり、0.1~5 μm が好ましく、特に0.1~2 μm の範囲が好ましい。平均粒子径が7 μm を超える場合には、光散乱が起こりやすく、感熱記録層の透明度が損なわれ
15 と共に、発色画像を得るためのエネルギーがより多く必要となる。

本発明の感熱記録材料Iを構成する感熱記録層は、その熱応答性を向上させるために熱可融性化合物を含有させることもできる。この場合、60℃~180℃の融点を有するものが好ましく、特に、80℃~140℃の融点を持つものがより好ましい。

20 このような化合物の具体例を挙げると、ステアリン酸アミド、N-ヒドロキシメチルステアリン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビス水添牛脂脂肪酸アミド、リシノール酸アミドなどの脂肪酸アミド類、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、カルナバワックスなどの合成、および天然ワックス類、N-ステアリル尿素などの脂肪族尿素
25 化合物、2-ベンジルオキシナフトレン、ビス(4-メトキシフェニル)エーテ

ル、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(フェノキシメチル)ベンゼン、ナフチルエーテル誘導体、アントリルエーテル誘導体、脂肪族エーテルなどのエーテル化合物、アジピン酸ジフェニル、蔞酸ジ(4-メチルベンジル)エステル、蔞酸ジベンジル、蔞酸ジ(4-クロルベンジル)エステル、炭酸ジフェニル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエステル、4-アセチルアセトフェノンなどのエステル化合物、m-ターフェニル、4-ベンジルビフェニル、4-アセチルビフェニル、4-アリルオキシビフェニルなどのビフェニル誘導体、ビス(4-アリルオキシフェニル)スルホン、アセト酢酸アニリド、4-メチルアセトアニリド、脂肪酸アニリド類など公知の熱可融性化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

この熱可融性化合物の添加量は、十分な熱応答性を得るためには、感熱記録層の総固形分中、5～50重量%を占めるように選ぶのが好ましい。また、上記電子受容性化合物に対し重量比で0.3～2.0倍が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は0.5～1.5倍である。本範囲の場合には熱応答性、発色画像の飽和濃度、ならびに地肌の白色度など基本特性も良好な感熱記録材料が得られる。0.5倍未満の場合には、熱応答性の改良効果が不十分であることが多く、2.0倍を超える場合には飽和濃度、ならびに地肌の白色度が低下する。

その他、感熱記録層には、顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料を使用することができる。

その他の添加剤としては、加熱印字ヘッドの摩耗防止、またはスティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスタードワックスなどのワックス類、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを必要に応じて添加することができる。

本発明の感熱記録材料 I を構成する感熱記録層にバインダーとして、通常の塗工で用いられる種々の水溶性高分子、または水分散性高分子を用いることができる。

具体的には、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、ゼラチン、カゼインなどのプロテイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタンなどの水分散性バインダーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合して使用することができる。

感熱記録層の塗工量は、通常染料前駆体の塗工量で $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範

囲が適当であり、さらに好ましい範囲は $0.15 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ である。 0.1 g/m^2 未満である場合には、十分な発色濃度が得られず、また、 2.0 g/m^2 を超えて多くても、発色濃度向上が見られず、経済的に不利である。

- 5 本発明の感熱記録材料 I は、耐水性、耐薬品性、耐可塑剤性の向上、引っ掻き等の擦れによる発色（擦れカブリ）を防止することを目的として、感熱記録層の上に 1 種、あるいは数種のバインダーや顔料からなる保護層を 1 層以上設けることができる。

保護層に用いられるバインダーとしては、通常の塗工に用いられる種々の水溶性樹脂、ならびに水分散性樹脂を挙げることができる。

- 10 水溶性樹脂としては、例えばポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、デンプンまたはその誘導体、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、
15 ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン、キトサンの酸中和物等を用いることができる。

- 水分散性樹脂としては、例えば、スチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニ
20 トリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等を用いることができる。

- 25 また、この保護層には、電子線や紫外線による皮膜を形成する樹脂を使用してもよい。電子線、紫外線により皮膜を形成する樹脂としては、エチレン性不飽和

結合を有する物が挙げられる。例えば、不飽和ポリエステル、ポリエステルアクリル、ウレタンアクリル、エポキシアクリル、ポリエーテルアクリル、側鎖アクリロイル型アクリル樹脂、ポリチオール／アクリル誘導体、ポリチオール／スピロアセタール等のラジカル重合系、エポキシ樹脂等のカチオン重合系を用いることができる。

本発明の感熱記録材料 I の感熱記録層上に設ける保護層には、必要な場合はエポキシ基を持つ化合物やジルコニウム塩類などの硬膜剤、架橋剤を添加することもできる。さらに、筆記性、ならびに走行性をより向上させるため、顔料などを添加することもできる。

保護層に用いられる顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料が挙げられるが、これに制限されるものではない。なお、顔料は単独、もしくは2種以上混合して用いることができる。保護層に用いる顔料の平均粒径は、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下が画像濃度を高めるため好ましい。

その他の添加物としては、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスタードワックスなどのワックス類を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどの分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料などを用いることもできる。

保護層の塗工量は、 $0.2\sim 10\text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1\sim 5\text{ g/m}^2$ の範囲であり、必要に応じて、2層以上の多層構造にすることもできる。塗工量が 0.2 g/m^2 である場合には、すれかぶりと呼ばれるひっかき、擦れなどの摩擦熱による地

肌の発色が起こりやすくなる。逆に 5 g/m^2 を超える場合には、熱応答性が低下する。

本発明の感熱記録材料 I は、必要に応じて支持体と感熱記録層の間に 1 種、あるいは数種の顔料やバインダーからなるアンダーコート層を 1 層以上設けることができる。本発明の感熱記録材料がアンダーコート層を設けたものである場合、そのアンダーコート層の塗工量は、 $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましい。塗工量が過少である場合は、目的とする効果が不足する。また、過多である場合は、製品のカールが大きくなることが多い。

アンダーコート層の顔料としては、一般的には焼成カオリンが用いられるが、それ以外にもケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカなどの無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダーなどの有機顔料を用いることが可能で、有機球状粒子、有機中空粒子なども用いることができる。

アンダーコート層のバインダーとしては、通常の塗工で用いられる種々の水溶性樹脂または水分散性樹脂を用いることができる。例えば、デンプン類、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、アルギン酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸三元共重合体、ポリアクリル酸のアルカリ塩、ポリマレイン酸のアルカリ塩、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、イソブチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩などの水溶性樹脂、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリ

ロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン三元共重合体、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル／アクリル酸エステル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、スチレン／アクリル酸エステル共重合体、ポリウレタン等の水分分散性樹脂等が挙げられる。

感熱記録層、保護層、またはアンダーコート層の形成方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の技術に従って形成することができる。具体的な例としては、エアナイフ塗工、ロッドブレード塗工、バー塗工、ブレード塗工、グラビア塗工、カーテン塗工、Eバー塗工などの方法により塗工液を塗工し、乾燥により感熱記録層、保護層またはアンダーコート層を形成させることができる。

また、平版、凸版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルトなどの方式による各種印刷機などによって各層を形成しても良い。

また、必要に応じて、アンダーコート層塗工後、感熱記録層塗工後、または保護層塗工後、スーパーカレンダー処理をし、画質を向上させることもできる。

本発明の感熱記録材料IIは、支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有するもの、または該感熱記録材料の感熱記録層上に少なくとも1層の保護層を有するものである。

この感熱記録材料IIにおいて、感熱記録層を構成する電子受容性化合物としては、前記一般式(I)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体やN, N'-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-4, 4'-ビフェニルジスルホンアミドが用いられる。該一般式(I)のベンゼンスルホンアミド誘導体としては、前述の本発明の電子受容性化合物の説明において、例示した化合物と同じものを挙げることができる。

上記の電子受容性化合物は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組みわせ

て用いてもよい。さらに、本発明の所望の効果を損なわない範囲で、他の電子受容性化合物を1種以上併用することも可能である。併用できる電子受容性化合物としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられる酸性物質に代表されるが、これらに制限されることはない。例えば、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N' -ジアリールチオ尿素誘導体、アリールスルホニル尿素誘導体、有機化合物の亜鉛塩などの多価金属塩、ベンゼンスルホンアミド誘導体等を挙げることができる。

具体的な例を挙げれば次のとおりである。すなわち、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、4 -ヒドロキシ - 4' -イソプロポキシジフェニルスルホン、4 -ヒドロキシ - 4' -ベンジルオキシジフェニルスルホン、4 -ヒドロキシ - 4' -プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3 -アリル - 4 -ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4 -ジヒドロキシ - 4' -メチルジフェニルスルホン、4 -ヒドロキシ - 4' -ベンゼンスルホニルオキシジフェニルスルホン、2, 4 -ビス(フェニルスルホニル)フェノール。

p - フェニルフェノール、p - ヒドロキシアセトフェノン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル) - 2 - エチルヘキサン、2, 2 - ビス(3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1 - ビス(p - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン、1, 3 - ジー〔2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル〕ベンゼン、1, 3 - ジー〔2 - (3, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル〕ベンゼン、1, 4 - ジー〔2 - (p - ヒドロキシフェニル) - 2 - プロピル〕ベンゼン、4, 4' - ヒドロキシジフェニルエーテル。

3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、4, 4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)。

- 5 4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、没食子酸ベンジル、没食子酸ステアリル、N, N'-ジフェニルチオ尿素、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェニルスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタン、N-(4-メチルフェニルスルホニル)-N'-フェニル尿素、サリチルアニリド、5-クロロサリチルアニリド、サリチル酸、
- 10 3, 5-ジターシャリーブチルサリチル酸、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、4-[2'-(4-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸、3-(オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸あるいはこれらサリチル酸誘導体の金属塩、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-
- 15 ヒドロキシフェニル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシナフチル)-2-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-
- 20 ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-1-ナフタレンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミドなどが挙げられる。

この中でも特に、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジ

25 ヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェニルスルホニル)ウレイド)ジフェ

ニルメタン、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、
3-(オクチルオキシカルボニルアミノ)サリチル酸亜鉛塩等が好ましく用いられる。

また、本発明の感熱記録材料IIの感熱記録層には、添加剤として、リン酸エステル誘導体を含むことができる。これにより、より優れた熱応答性及び、
5 記録画像保存性を得ることができる。

このリン酸エステル誘導体の具体例は、前述の感熱記録材料Iにおいて説明したとおりである。

熱応答性を高めるために形成される下塗り層は、顔料と接着剤を主成分し、顔
10 料としては特に限定されないが、JIS-K-5101による吸油量が70~800ml/100gである特定の吸油性顔料、または有機中空粒子が特に熱応答性に優れ好ましい。かかる顔料の平均粒子径としては0.5~20 μ m程度、好ましくは0.5~3 μ m程度である。

特定の吸油性顔料の吸油量が70ml/100g未満になると熱応答性を高める効果が少なく、800ml/100gを越えると均一な下塗り層が形成され難くなり記録画質が低下する恐れがある。また、有機中空粒子の平均粒子径が0.5 μ m未満になると熱応答性を高める効果が少なく、20 μ mを越えると記録画質が低下する恐れがある。

特定の吸油性顔料としては、例えば焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、カオリン、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、二酸化チタン、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、非晶質シリカ、非晶質ケイ酸カルシウム、コロイダルシリカ等の無機顔料、メラミン樹脂フィラー、尿素-ホルマリン樹脂フィラー、ポリエチレンパウダー、ナイロンパウダー等の有機顔料が挙げられる。

25 有機中空粒子としては、例えば塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、

スチレン等の単量体を主成分とする樹脂またはこれらの単量体を主成分とする共重合樹脂等を殻とする粒子が挙げられる。有機中空粒子の中空度（粒子の全体積に対する粒子内の空隙部の体積の比率）としては、50～98%程度が好ましい。

5 下塗り層に、特定の吸油性顔料または有機中空粒子と共に併用される接着剤としては、前述の感熱記録材料Iにおけるアンダーコート層のバインダーとして例示した水溶性樹脂や水分散性樹脂を挙げることができる。

下塗り層の全固形量に対して、特定の吸油性顔料、有機中空粒子および接着剤の使用量としては、特定の吸油性顔料が60～95重量%程度、有機中空粒子が20～95重量%程度、接着剤が5～35重量%程度が好ましい。

10 下塗り層は、例えば水を媒体とし、特定の吸油性顔料または有機中空粒子、接着剤、および必要により助剤とを共に混合攪拌して調製された下塗り層用塗液を支持体上に、乾燥後の塗布量が $1 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $3 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 程度となるように塗布乾燥して形成される。下塗り層用塗液中に含有される助剤としては、吸油量が $70 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 未満の顔料、界面活性剤、着色染料、蛍光染料、滑剤等が挙げられる。

本発明の感熱記録材料IIは、感熱記録層中、あるいは保護層中にベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含有させることができる。これにより、記録部の耐光性、および未記録部の経時的な耐黄変性に優れた効果が得られる。かかるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、常温で固体、或いは液体のものも使用できる。

20 常温で液体のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を使用する場合には、一般に平均粒子径が $0.3 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度のマイクロカプセル中に内包させて配合するのが望ましい。

常温で固体のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert

25

ーブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2-ヒドロキシ-3-tert-
 ーブチル-5-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (2-
 ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) -5-tert-ブチル
 ベンゾトリアゾール、2- (2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-ter-
 5 t-ブチルフェニル) -5-tert-ブチルベンゾトリアゾール、2- (2-
 ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル) -5-tert-アミル
 ベンゾトリアゾール、2 [2-ヒドロキシ-3- (3, 4, 5, 6-テトラフタ
 ルイミド-メチル) -5-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2, 2-メチ
 レンビス [4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6- (2H-ベンゾ
 10 トリアゾール-2-イル) フェノール] 等が挙げられる。なかでも、2- (2-
 ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2-ヒドロキシ
 -3-tert-ブチル-5-メチルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾ
 ル、2, 2-メチレンビス [4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6
 - (2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール] は、未記録部の耐黄変
 15 性に特に優れた効果を発揮するため好ましい。

また、常温で液体のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例としては、例
 えば2- (2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル) ベンゾトリア
 ザール、2- [2-ヒドロキシ-4- (2-エチルヘキシル) オキシフェニル]
 ベンゾトリアゾール、メチル-3- [3-tert-ブチル-5- (2H-ベン
 20 トリアゾール-2-イル) -4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート-ポリ
 エチレングリコール (分子量約300) との縮合物、5-tert-ブチル-3-
 - (5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4-ヒドロキシベン
 ゼン-プロピオン酸オクチル、2- (2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-
 -tert-ブチルフェノール) -5-tert-ブチルベンゾトリアゾール等。
 25 なかでも、2- (2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル) ベンゾ
 トリアゾールは、マイクロカプセルの壁膜剤との相溶性が良好でカプセル化が容

易であり、しかも記録部の白化が少なく、しかも未記録部の耐光性にも極めて優れているため好ましく用いられる。

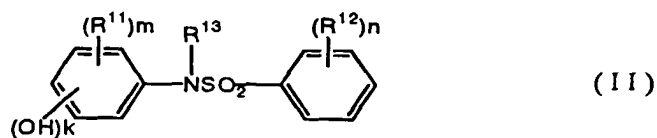
かかる紫外線吸収剤を内包するマイクロカプセルの壁膜としては、ポリウレアやポリウレタン膜が好ましいが、アミノアルデヒド膜等も使用可能である。なお、
5 紫外線吸収剤の使用量についても特に限定するものでないが、一般にはベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の塗布量（有効成分換算）として0.1～2.0 g/m²程度である。

記録部の耐薬品性をより高めたり、あるいは記録走行性を高めるために、感熱記録層上には保護層が形成される。かかる保護層は、成膜性を有する水溶性樹脂または水分散性樹脂を主成分とし、接着剤が溶解または分散された中に、必要により上記の紫外線吸収剤、および感熱記録層に添加し得る助剤等を添加して調製された保護層用塗液を感熱記録層上に、乾燥後の塗布量が0.2～10 g/m²、より好ましくは0.5～5 g/m²程度となるように塗布乾燥して形成される。
10

保護層に用いられる水溶性樹脂または水分散性樹脂、その他添加成分、下塗り層（アンダーコート層）および保護層の形成方法などについては、前述の感熱記録材料Iにおいて説明したとおりである。
15

また、本発明の感熱記録材料IIにおいては、支持体、感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体やその他の成分、および該感熱記録層の形成方法などは、前述の感熱記録材料Iにおいて説明したとおりである。

20 本発明の感熱記録材料IIIは、感熱記録層中に、一般式（II）



で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも2種を含むものである。

前記一般式 (II) において、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数 1～4、好ましく 1～2 のアルキル基、炭素数 1～4、好ましくは 1～2 のアルコキシル基、炭素数 2～4、好ましくは 2～3 のアルケニル基、炭素数 7～10、好ましくは 7～8 のアラルキル基または炭素数 6～14、好ましくは 6～10 のアリー

5 ル基を示す。n は 0～5 の整数、m は 0～4 の整数、k は 1 または 2 である。

前記一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、N-(2-ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-アリルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-アリルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-アリルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ベンジルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-クロルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-クロルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-クロルベンゼンスルホンアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-フェニルベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)

10

15

20

25

－p－フェニルベンゼンスルホンアミド、N－（4－ヒドロキシフェニル）－p－フェニルベンゼンスルホンアミド、

N－（2－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（3－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（4－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（2－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（3－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（4－ヒドロキシフェニル）－N－メチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（2－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（3－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（4－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－ベンゼンスルホンアミド、N－（2－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（3－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（4－ヒドロキシフェニル）－N－エチル－p－トルエンスルホンアミド、N－（2－ヒドロキシフェニル）－N－アリル－ベンゼンスルホンアミド、N－（2－ヒドロキシフェニル）－N－アリル－p－トルエンスルホンアミド、N－（2－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル－ベンゼンスルホンアミド、N－（3－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル－ベンゼンスルホンアミド、N－（4－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル－ベンゼンスルホンアミド、N－（2－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル－p－トルエンスルホンアミド、N－（3－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル－p－トルエンスルホンアミド、N－（4－ヒドロキシフェニル）－N－ベンジル－p－トルエンスルホンアミド、N－（2，4－ジヒドロキシフェニル）ベンゼンスルホンアミド、N－（2，4－ジヒドロキシフェニル）－p－トルエンスルホンアミドなどを挙げることができるが、本発明に係わるベンゼンスルホンアミド誘導体は、これらに限定されるものではない。

ベンゼンスルホンアミド誘導体を2種以上併用することによる相乗効果で、高

い熱応答性を得ることができ、かつ地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料とすることができる。好ましくは、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トールエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トールエンスルホンアミドの併用である。

- 5 この感熱記録材料IIIにおいては、特に前記ベンゼンスルホンアミド誘導体2種以上を分子レベルで混合した混合物を、感熱記録層中に含有させることが好ましい。ここで、分子レベル混合物とは、2種以上のベンゼンスルホンアミド誘導体の分散液を単に混合したり、あるいは分散時に2種以上のベンゼンスルホンアミド誘導体の粉体を混合分散するような、粒子レベルでの混合とは異なる方法によって得られるものであり、2種以上のベンゼンスルホンアミド誘導体が分子レベルで混合しているものを意味する。

- 10 本発明における分子レベル混合物の調製方法としては、2種以上のベンゼンスルホンアミド誘導体を所望の比率で混合し、適当な熱を加えて熱熔融状態で混合し冷却固化した後粉碎し分子レベル混合物を得る方法、2種以上のベンゼンスルホンアミド誘導体を所望の比率で混合し、適切な溶剤（良溶媒）に溶解させた後それらを溶解しない溶剤（貧溶媒）中に滴下して析出させた後粉碎し、分子レベル混合物を得る方法、或いは合成法の一例として、アミノフェノールの置換位置異性体の混合物とp-トールエンスルホニルクロライドを反応させ所望の比率の分子レベル混合物を得る方法、o-トールエンスルホニルクロライドとp-トールエンスルホニルクロライドの混合物とアミノフェノールを反応させ所望の比率の分子レベル混合物を得る方法等が挙げられる。

- 20 本発明において、ベンゼンスルホンアミド誘導体2種を併用する場合、その併用比率は、重量比で1：9～9：1の範囲が好ましい。この範囲外の併用比率、または特公平5-13071号公報記載のように、ベンゼンスルホンアミド誘導体が単独の場合は、良好な熱応答性および記録画像保存性が得られにくい。

また、本発明の感熱記録材料IIIの感熱記録層には、添加剤として、リン酸エス

テル誘導体を含むことができる。これにより、より優れた熱応答性及び、記録画像保存性得ることができる。

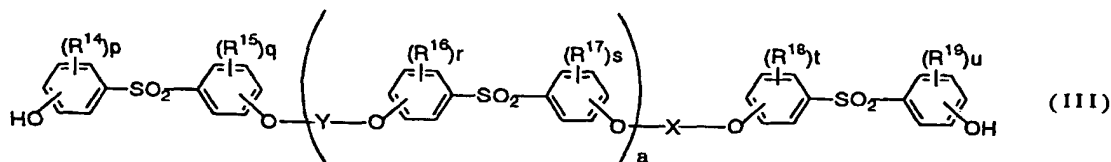
このリン酸エステル誘導体の具体例は、前述の感熱記録材料Ⅰにおいて説明したとおりである。

- 5 本発明の感熱記録材料Ⅲにおいては、支持体、感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体やその他の成分、所望により設けられるアンダーコート層や保護層およびこれら各層の形成方法などは、前述の感熱記録材料Ⅰにおいて説明したとおりである。

- 10 本発明の感熱記録材料Ⅳは、感熱記録層中に、ベンゼンスルホンアミド誘導体、およびジフェニルスルホン誘導体を含むものである。

この感熱記録材料Ⅳにおいては、上記ジフェニルスルホン誘導体として、以下に示す2種のジフェニルスルホン誘導体が好ましく用いられる。

まず、第1のジフェニルスルホン誘導体は、一般式(Ⅲ)



- 15 [式中、XおよびYはそれぞれ同じでも異っていてもよく、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～12の飽和または不飽和のエーテル結合を有していてもよい二価の炭化水素基、あるいは



(R²⁰はメチレン基またはエチレン基、Tは水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

20 で表される基を示し、R¹⁴～R¹⁹は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基を示す。p, q, r, s, tおよびuは、それぞれ0～4の整数を示し、それらが2以上の場合は、R¹⁴～R¹⁹は、それぞれにおいて同じで

も異なっているとしてもよく、 a は0～10の整数を示す。]

で表される化合物である。

この一般式IIIで表されるジフェニルスルホン誘導体は、特開平10-862号公報、同10-29969号公報に記載されている。

- 5 一般式IIIにおいて、 X 及び Y で表せる基は具体的には、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウン
- 10 デカメチレン基、ドデカメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルエチレン基、1,2-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、1,3-ジメチルトリメチレン基、1-エチル-4-メチル-テトラメチレン基、ビニレン基、プロベニレン基、2-ブテニレン基、エチニレン基、2-ブチニレン基、1-ビニルエチレン基、エチレンオキシエチレン基、テトラメチレンオキシテトラメチレン基、エチレンオキシエチレンオキシエチレン基、エチレンオキシメチレンオキシエチレン
- 15 基、1,3-ジオキサ-5,5-ビスメチレン基、1,2-キシリル基、1,3-キシリル基、1,4-キシリル基、2-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-メチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-エチルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-プロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-イソプロピルトリメチレン基、2-ヒドロキシ-2-ブチルトリメチレン基等が挙げ
- 20 られる。

- $R^{14} \sim R^{19}$ のアルキル基またはアルケニル基は、 $C1 \sim C6$ のアルキル基または $C2 \sim C4$ のアルケニル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペン
- 25 チル基、 n -ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、ビニル基、アリル基、イソプロベニル基、1-プロベニル基、2-

ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタンジエニル基、2-メチル-2-プロペニル基等が挙げられ、また、ハロゲン原子は、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素を表す。

5 一般式IIIにおいて、aが0の場合の化合物としては、特開平7-149713号公報に記載された化合物が挙げられ、次のものを代表的な例として挙げる事ができる。

(1-1) 1, 1-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕メタン

10 (1-2) 1, 2-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕エタン

(1-3) 1, 3-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕プロパン

(1-4) 1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ブタン

15 (1-5) 1, 5-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ペンタン

(1-6) 1, 6-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ヘキサン

20 (1-7) α , α' -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-o-キシレン

(1-8) α , α' -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-m-キシレン

(1-9) α , α' -ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-p-キシレン

25 (1-10) 1, 3-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ヒドロキシプロパン

(1-11) 2, 2'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジエチルエーテル

(1-12) 4, 4'-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ジブチルエーテル

5 (1-13) 1, 2-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕エチレン

(1-14) 1, 4-ビス〔4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕-2-ブテン

一般式IIIにおいて、aが0でない場合の化合物として具体的には次のような化

10 合物を例示できる。

(2-1) 4, 4'-ビス〔4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}-2-トランス-ブテニルオキシ〕ジフェニルスルホン

(2-2) 4, 4'-ビス〔4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ブチルオキシ〕ジフェニルスルホン

15 (2-3) 4, 4'-ビス〔3-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}プロピルオキシ〕ジフェニルスルホン

(2-4) 4, 4'-ビス〔2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}シエチルオキシ〕ジフェニルスルホン

(2-5) 4-〔4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ブチルオキシ〕-4'-〔3-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}プロピルオキシ〕ジフェニルスルホン

(2-6) 4-〔4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}ブチルオキシ〕-4'-〔2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}エチルオキシ〕ジフェニルスルホン

25 (2-7) 4-〔3-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}プロピルオキシ〕-4'-〔2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}エチルオキシ〕ジフェニルスルホン

- フェノキシ} エチルオキシ} ジフェニルスルホン
 (2-8) 4, 4'-ビス [5- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル)
 フェノキシ} ベンチルオキシ} ジフェニルスルホン
 (2-9) 4, 4'-ビス [6- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル)
 5 フェノキシ} ヘキシルオキシ} ジフェニルスルホン
 (2-10) 4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキ
 シ} -2-トランス-ブテニルオキシ} -4'- [4- {4- (4-ヒドロキシ
 フェニルスルフォニル) フェノキシ} ブチルオキシ} ジフェニルスルホン
 (2-11) 4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキ
 10 シ} -2-トランス-ブテニルオキシ} -4'- [3- {4- (4-ヒドロキシ
 フェニルスルフォニル) フェノキシ} プロピルオキシ} ジフェニルスルホン
 (2-12) 4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキ
 シ} -2-トランス-ブテニルオキシ} -4'- [2- {4- (4-ヒドロキシ
 フェニルスルフォニル) フェノキシ} エチルオキシ} ジフェニルスルホン
 15 (2-13) 1, 4-ビス [4- [4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニル
 スルホニル) フェノキシ} -2-トランス-ブテニルオキシ} フェニルスルフォ
 ニル] フェノキシ] -シス-2-ブテン
 (2-14) 1, 4-ビス [4- [4- [4- {4- (4-ヒドロキシフェニル
 スルホニル) フェノキシ} -2-トランス-ブテニルオキシ} フェニルスルフォ
 20 ニル] フェノキシ] -トランス-2-ブテン
 (2-15) 4, 4'-ビス [4- {4- (2-ヒドロキシフェニルスルホニル)
 フェノキシ} ブチルオキシ} ジフェニルスルホン
 (2-16) 4, 4'-ビス [4- {2- (4-ヒドロキシフェニルスルホニル)
 フェノキシ} ブチルオキシ} ジフェニルスルホン
 25 (2-17) 4, 4'-ビス [2- [2- {4- (4-ヒドロキシフェニルスル
 ホニル) フェノキシ} エチレンオキシ} エトキシ} ジフェニルスルホン

- (2-18) 4, 4'-ビス {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン
- (2-19) 4, 4'-ビス {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン
- 5 (2-20) 4, 4'-ビス {4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスルホン
- (2-21) 2, 2'-ビス [4-[4-[2-[2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} エチレンオキシ] エトキシ] フェニルスルホニル] フェノキシ] ジエチルエーテル
- 10 (2-22) α , α' -ビス [4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル}-1, 4-フェニレンビスメチレンオキシフェニルスルホニル] フェノキシ] -p-キシレン
- (2-23) α , α' -ビス [4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル}-1, 3-フェニレンビスメチレンオキシフェニルスルホニル] フェノキシ] -m-キシレン
- 15 (2-24) α , α' -ビス [4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル}-1, 2-フェニレンビスメチレンオキシフェニルスルホニル] フェノキシ] -o-キシレン
- (2-25) 2, 4'-ビス [2-[2-{2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} エチレンオキシ] エトキシ] ジフェニルスルホン
- 20 (2-26) 2, 4'-ビス [2-[2-{4-(2-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} エチレンオキシ] エトキシ] ジフェニルスルホン
- (2-27) 4, 4'-ビス [2-[2-{3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} エチレンオキシ] エトキシ] ジフェニルスルホン
- 25 (2-28) 4, 4'-ビス [2-[2-{3-アリル-4-(3-アリル-4

ーヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} エチレンオキシ} エトキシ} ジ
フェニルスルホン

(2-29) 4, 4'-ビス {3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4
ーヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 4-フェニレンビスメチレン

5 オキシ} ジフェニルスルホン

(2-30) 4, 4'-ビス {3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4
ーヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 3-フェニレンビスメチレン
オキシ} ジフェニルスルホン

(2-31) 4, 4'-ビス {3, 5-ジメチル-4-(3, 5-ジメチル-4
10 ーヒドロキシフェニルスルホニル) フェニル-1, 2-フェニレンビスメチレン
オキシ} ジフェニルスルホン

(2-32) 4, 4'-ビス {3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシ
フェニルスルホニル) 1, 4-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスル
ホン

15 (2-33) 4, 4'-ビス {3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシ
フェニルスルホニル) 1, 3-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスル
ホン

(2-34) 4, 4'-ビス {3-アリル-4-(3-アリル-4-ヒドロキシ
フェニルスルホニル) 1, 2-フェニレンビスメチレンオキシ} ジフェニルスル
20 ホン

(2-35) 4, 4'-ビス [4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) フェ
ノキシ} -2-ヒドロキシプロピルオキシ} ジフェニルスルホン

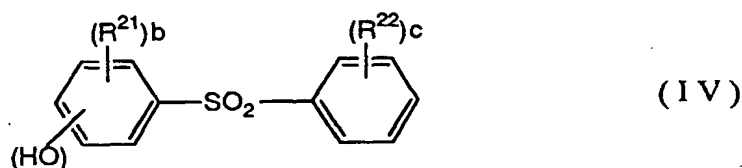
(2-36) 1, 3-ビス [4-[4-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホ
ニル) フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ} フェニルスルホニル] フェ

25 ノキシ} -2-ヒドロキシプロパン

本発明の感熱記録材料Ⅳの感熱記録層に用いる前記一般式Ⅲで表されるジフェ

ニルスルホン誘導体は、感熱記録材料の系に、一般式IIIにおいてaが0の場合の少なくとも1種以上のジフェニルスルホン誘導体を添加しても良く、また、aが1～10の場合の少なくとも1種以上の誘導体であってもよく、更には、aが0の場合の少なくとも1種以上のジフェニルスルホン誘導体とaが1～10の場合の少なくとも1種以上の併用添加でも良い。

次に、第2のジフェニルスルホン誘導体は、一般式(IV)



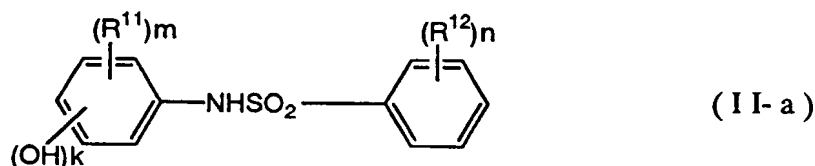
(式中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立してハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシル基またはフェニルスルホン基を示し、bは0～4の整数、cは0～5の整数を示す。)

で表される化合物である。

この一般式(IV)で表されるジフェニルスルホン誘導体の例としては、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-エトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-ブトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、3,4,4'-トリヒドロキシジフェニルスルホン、3,4,3',4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、2,

3, 4-トリヒドロキシジフェニルスルホン、3-フェニルスルホニル-4-ヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール等を挙げることができるが、本発明に係わるこのジフェニルスルホン誘導体は、これらに限定されるものではなく、また必要に応じて単独もしくは2種類以上混合して使用することができる。

本発明の感熱記録材料IVにおいて、前記一般式(III)または一般式(IV)で表されるジフェニルスルホン誘導体と併用されるベンゼンスルホンアミド誘導体としては、一般式(II-a)



10 (式中、 R^{11} 、 R^{12} 、 K 、 m および n は前記一般式(II)と同様である。)

で表される化合物が好ましく用いられる。

この一般式(II-a)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、N-(3-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-
 15 トルエンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)-2, 4-ジメチルベンゼンスルホンアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)-2, 4-ジメチルベンゼンスルホンアミドなどを挙げることができるが、本発明に係わるベンゼンスルホンアミド誘導体は、これに限定されるものではなく、また必要に応じて単独もしくは2
 20 種類以上混合して使用することができる。

一般式(II-a)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体と、一般式(III)または一般式(IV)で表されるジフェニルスルホン誘導体を併用することによる相乗効果で、高い熱応答性と飽和濃度を得ることができ、かつ記録画像保存性に優れた感熱記録材料とすることができる。

本発明に用いるベンゼンスルホンアミド誘導体と、ジフェニルスルホン誘導体の含有割合は、重量比で 9 : 1 ~ 3 : 7 の範囲が好ましい。ジフェニルスルホン誘導体の重量比がこの範囲を超えて過大である場合、即ちベンゼンスルホンアミド誘導体の重量比が過小である場合には、良好な熱応答性が得られがたい。一方、

5 これとは逆の場合には、十分な記録画像保存性が得れなくなる。

また、本発明の感熱記録材料Ⅳの感熱記録層中には、添加剤として、一般式 (V)



10 (式中、Zは酸素原子またはNH基、R²³はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を示し、dは1~4の整数を示す。)

で表されるヒドロキシ安息香酸誘導体を含むさせることができる。

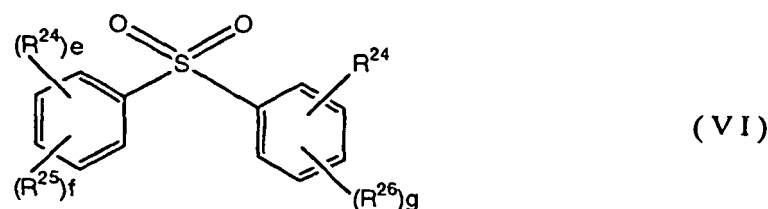
この一般式 (V) で表されるヒドロキシ安息香酸誘導体の例としては、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル等を挙げることができ、これらは単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。この中でも特に、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルが好ましく用いられる。

また、本発明の感熱記録材料Ⅳの感熱記録層には、添加物として、リン酸エステル誘導体を含むさせることができる。これにより、より優れた記録画像保存性を
20 得ることができる。

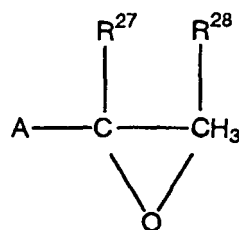
このリン酸エステル誘導体の具体例は、前述の感熱記録材料Ⅰにおいて説明したとおりである。

さらに、この感熱記録材料Ⅳは、感熱記録層中に、前記一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも1種を含むと共に、

一般式 (VI)



[式中、 R^{24} は



- 5 (Aは $-(CH_2)_h-$ 、 $-O(CH_2)_i-$ または $-O(CH_2)_jO(CH_2)_v-$ 、 R^{27} および R^{28} は、それぞれ水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、hおよびiは、それぞれ0～5の整数、jおよびvは、それぞれ1～5の整数を示す。)で表される基、 R^{25} および R^{26} は、それぞれハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基または置換基を有していてもよいベンジ
- 10 ルオキシ基を示し、eは0または1、fは0～5の整数、gは0～4の整数を示す。]

で表されるジフェニルスルホン誘導体の中から選ばれる少なくとも1種を含むものであってもよい。なお、この感熱記録材料を、以下、感熱記録材料IV-aと称す。

- 15 前記一般式(II)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、前述の感熱記録材料IIIにおける一般式(II)の説明において、例示した化合物と同じものを挙げるができる。

- また、一般式(II)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中でもN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドおよびN-(2-ヒドロ
- 20 キシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドを用いることにより、地肌の白色

度、熱応答性、発色画像の飽和濃度、耐光保存性が良好で大きな欠点が認められない、品質バランスが良好な感熱記録材料が得られる。

さらに、前記一般式 (VI) で表されるジフェニルスルホン誘導体の少なくとも 1 種を添加した場合、添加しない場合と比較して、耐光保存性がさらに改善され、

5 特に光を長時間照射した場合の画像保存性が改良される。

前記一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の添加量は、電子供与性である染料前駆体に対し重量比で 1.0 ~ 4.0 倍が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は 1.2 ~ 2.5 倍である。本範囲では、熱応答性、発色画像の飽和濃度、ならびに地肌の白色度のバランスが特に良好になる。

10 一方、感熱記録層に用いられる一般式 (VI) で表されるジフェニルスルホン誘導体は、分子中にエポキシ基を 1 個以上有する、常温で固体である無色、または淡色のエポキシ化合物が好ましい。

この一般式 (VI) で表されるジフェニルスルホン誘導体の例としては、4-(1, 2-エポキシエチル)ジフェニルスルホン、4-グリシジルジフェニルスルホン、

15 4-(3,4-エポキシブチル)ジフェニルスルホン、4-(2,3-エポキシブチル)ジフェニルスルホン、4-(1,2-エポキシエチルオキシ)ジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-(3,4-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン、4-(2,3-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン、4-クロロ-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ブromo-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-2',4'-ジメチルジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-2',4'-ジクロロジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-n-プロピルジフェニルスルホン、4-イソプロピル-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-tert-
25 e r t-ブチルジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-イソアミルジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、

4-エトキシ-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-n-ペンチルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-グリシジルオキシジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-4'-(4-メチルベンジルオキシ)ジフェニルスルホン、

4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、4-(4-メチルベンジルオキシ)-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、4-グリシジルオキシ-2',4'-ジメトキシジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジル-3,3'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシ-2,2'-ジブロモジフェニルスルホン、4,4'-ジグリシジルオキシ-3,3',5,5'-テトラブロモジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ)-3,3',5,5'-テトラブロモジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ)-3,3',5,5'-テトラクロロジフェニルスルホン、4,4'-ビス(2-グリシジルオキシエトキシ)-3,3',5,5'-テトラメチルジフェニルスルホン、および4,4'-ビス(3,4-エポキシブチルオキシ)ジフェニルスルホン等が挙げられる。

これらの化合物のうちでも、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホンは、とりわけ優れた耐光性を示すため特に好ましく用いられる。もちろん、上記の如きジフェニルスルホン誘導体はこれらに限定されるものではなく、また必要に応じて二種以上を併用することもできる。本発明において用いられる一般式(VI)で表されるジフェニルスルホン誘導体の使用量は特に限定するものではないが、一般に電子供与性である染料前駆体に対し重量比で0.005~2.0倍が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は0.01~1.0倍である。本範囲において耐光保存性、特に画像部の耐光性が著し

く良好になる。なお、必要に応じて2種以上併用することもできる。

この感熱記録材料IV-aを構成する感熱記録層に用いられる電子受容性化合物としては、前記一般式(II)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体、ならびに一般式(VI)で表されるジフェニルスルホン誘導体とともに、本発明によって
5 得られると期待される十分な効果を損なわない範囲で必要に応じて他の電子受容性化合物を併用することも可能である。併用できる電子受容性化合物としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられる酸性物質に代表されるが、これらに限定されることはない。たとえば、粘土物質、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N'-ジアリルチオ尿素誘導体、N-スルホニル尿素
10 などの尿素誘導体、またはそれらの金属塩などが使用される。

このような化合物の具体例を挙げれば、活性白土、ゼオライト、ベントナイトなどの粘土物質、4-フェニルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-エチレンビス
15 (2-メチルフェノール)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3
20 -エチルヘキサン、2, 2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-イソプロピルフェノール)、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジ
25 ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロ

キシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベン
ジルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)
スルホン、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4-ビ
ス(フェニルスルホニル)フェノール、ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェ
5 ニル)スルフィド、4,4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノー
ル)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)ジエチルエーテル、1,
7-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-ジオキサヘプタン、4-ヒド
ロキシフタル酸ジメチル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸エステ
ル類、没食子酸アルキルエステル類、サリチルアニリド、5-クロロサリチルア
10 ニリド、ノボラック型フェノール樹脂、変性テルペンフェノール樹脂などのフェ
ノール性化合物、4-ヒドロキシ安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸プロ
ピル、4-ヒドロキシ安息香酸ブチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-
ヒドロキシ安息香酸クロロベンジルなどのヒドロキシ安息香酸エステル、安息香
酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-6-ナフ
15 トエ酸、3-イソプロピルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、5-シ
クロヘキシルサリチル酸、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3,5-ジ-tert-
ノニルサリチル酸、3,5-ジドデシルサリチル酸、3-メチル-5-tert-ド
デシルサリチル酸、3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)サリチル酸、3-
メチル-5-(α -メチルベンジル)サリチル酸、4-n-オクチルオキシカル
20 ボニルアミノサリチル酸、4-{2-(4-メトキシフェノキシ)エトキシ}
サリチル酸、酒石酸、ショウ酸、ホウ酸、クエン酸、アテアリン酸などの有機酸、
或いはこれらの亜鉛、ニッケル、アルミニウム、カルシウムなどの金属塩、ビス
{4-(4-メチルフェニル)スルホニルアミノカルボニルアミノフェニル}メ
タンなどの尿素誘導体、チオ尿素誘導体など公知の化合物が挙げられるが、これ
25 らに限定されるものではなく、また必要に応じて単独、もしくは2種以上混合し
て使用することができる。

本発明の感熱記録材料Ⅳにおいては、支持体、感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体やその他の成分、所望により設けられるアンダーコート層や保護層およびこれら各層の形成方法などは、前述の感熱記録材料Ⅰにおいて説明したとおりである。

- 5 本発明の感熱記録材料Ⅴは、感熱記録層中に、前記一般式（Ⅱ）で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも１種と、紫外線吸収剤を含むものである。

前記一般式（Ⅱ）で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、前述の感熱記録材料Ⅲにおける一般式（Ⅱ）の説明において、例示した化合物と同じものを挙げることができる。

この一般式（Ⅱ）で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中でも、N-（2-ヒドロキシフェニル）-p-トルエンスルホンアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）-p-トルエンスルホンアミドが好ましく用いられる。これらは、電子受容性化合物としての特性以外にも、合成原料が容易に入手できること、経済性、収率等の点でも優れている。

本発明の感熱記録材料Ⅴの感熱記録層を構成する染料前駆体を発色させる電子受容性化合物としては、前記一般式（Ⅱ）で示される電子受容性化合物とともに、その特性を損なわない範囲で他の電子受容性化合物を併用することができる。

他の電子受容性化合物としては、例えばジフェニルメタン誘導体、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、尿素誘導体などを用いることができる。これらの具体例としては、前述の感熱記録材料Ⅰにおいて、他の電子受容性化合物におけるジフェニルメタン誘導体、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、および尿素誘導体の説明で例示した化合物と同じものを、それぞれ挙げることができる。

本発明の感熱記録材料Ⅴの感熱記録層を構成する紫外線吸収剤としては、各種公知のものが用いられる。

具体的な紫外線吸収剤の例としては、

- (1) ベンゾトリアゾール誘導体：2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、
- 5 2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミノフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-tert-ブチルベンゾトリアゾール、2-(2-
- 10 ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、メチル-3-(3-tert-ブチル-5-ベンゾトリアゾリル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート-ポリエチレングリコール(分子量約300)との縮合物、5-tert-ブチル-3-(5-クロロベンゾトリアゾリル)-4-ヒ
- 15 ドロキシベンゼン-プロピオン酸オクチル、2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-tert-ブチルフェニル)-5-tert-ブチルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホフェニル)ベンゾトリアゾールナトリウム塩、2-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシ-5-スルホフェニル)ベンゾトリアゾールナトリウム塩、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-
- 20 ベンゾトリアゾリル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(5-メチルベンゾトリアゾリル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(5-クロロベンゾトリアゾリル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール]、2, 2'-メチレンビス[(4-tert-ブチル-6-ベ
- 25 ンゾトリアゾリル)フェノール]、2, 2'-プロピリデンビス[4-メチル-6-ベンゾトリアゾリル)フェノール]、2, 2'-イソプロピリデンビス[4

ーメチルー6ーベンゾトリアゾリル)フェノール]、2, 2'ーイソプロピリデンビス[4ー(1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチル)ー6ーベンゾトリアゾリル)フェノール]、2, 2'ーオクチリデンビス[4ーメチルー6ー(5ーメチルベンゾトリアゾリル)フェノール等、

- 5 (2) ベンゾフェノン誘導体：2, 4ージヒドロキシベンゾフェノン、2ーヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、2ーヒドロキシー4ーオクチルオキシベンゾフェノン、2ーヒドロキシー4ーデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'ージヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノン、2, 2'ージヒドロキシー4, 4'ージメトキシベンゾフェノン、2ーヒドロキシー4ーメトキシー5ースルホ
10 ベンゾフェノン、2ーヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノンー5ースルホン酸、2ーヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノンー5ースルホン酸ナトリウム、2ーヒドロキシー4ーメトキシベンゾフェノンー5ースルホン酸カリウム、2, 2'ージヒドロキシー4, 4'ージメトキシベンゾフェノンー5ースルホン酸ナ
15 トリウム、2, 4ージヒドロキシベンゾフェノンー5ースルホン酸ナトリウム、2, 2'ージヒドロキシー4, 4'ージメトキシベンゾフェノンー5, 5'ージスルホン酸ナトリウム、2, 4ージヒドロキシベンゾフェノンー5'ースルホン酸ナトリウム、2, 2', 4, 4'ーテトラヒドロキシベンゾフェノンー5, 5'ージスルホン酸ナトリウム等、

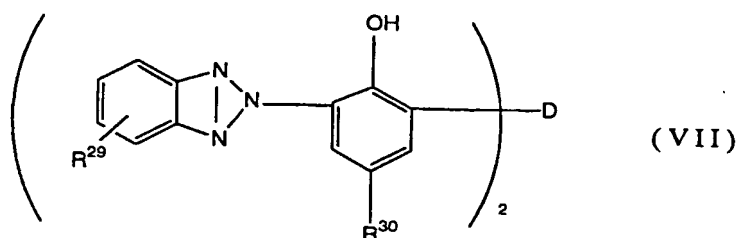
- (3) サリチル酸誘導体：フェニルサリシレート、pーtertーブチルフェニル
20 サリシレート、pーオクチルフェニルサリシレート等、

(4) シアノアクリレート誘導体：2ーエチルヘキシルー2ーシアノー3, 3'ージフェニルアクリレート、エチルー2ーシアノー3, 3'ージフェニルアクリレート等、

- (5) ヒンダードアミン誘導体：ビス(2, 2, 6, 6, ーテトラメチルー4
25 ービベリジル)セバケート、コハク酸ービス(2, 2, 6, 6, ーテトラメチルー4ービベリジル)エステル、2ー(3, 5ージーtertーブチル)マロン酸ービ

ス（１，２，２，６，６，－ペンタメチルー４－ビペリジル）エステル等を挙げることができる。また、これらの紫外線吸収剤は必要に応じて単独、或いは２種以上併用して使用することができる。

紫外線吸収剤の中でも、地肌／画像の耐光保存性はベンゾトリアゾール誘導体が効果的であり、好ましく用いられる。更に、一般式（VII）

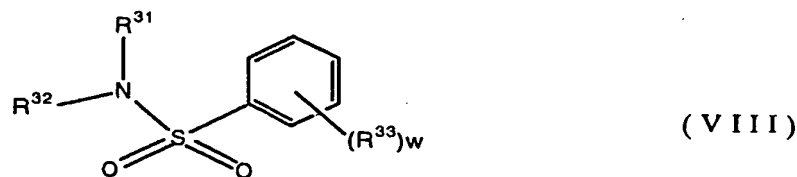


（式中、 R^{29} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基、 R^{30} は炭素数１～１８のアルキル基、Dは炭素数１～８のアルキリデン基を示す。）

で表されるベンゾトリアゾール誘導体の二量体が、より好ましく用いられる。

このベンゾトリアゾール誘導体の二量体は、単量体に比べ融点が高く耐熱性に優れる。更に、その分子構造に起因すると思われる良好な紫外線吸収特性により、屋外に曝され直射日光を浴びても地肌／画像の保存性に優れる。

また、本発明の感熱記録材料Vの感熱記録層中には、添加剤として、一般式（VIII）



（式中、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基またはアリール基、 R^{33} はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を示し、wは０～５の整数を示す。）

で表される化合物を含有させることができる。

この一般式（VIII）で表される化合物の例としては、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、N-メチルーベンゼンスルホンアミド、N-メチ

ルー p- トルエンスルホンアミド、N-ジメチルーベンゼンスルホンアミド、N-ジメチルー p- トルエンスルホンアミド、N-メチルーN-フェニルーベンゼンスルホンアミド、N-フェニルーベンゼンスルホンアミド、N-フェニルー p- トルエンスルホンアミド、N-ベンジルーベンゼンスルホンアミド、N-ベンジルー p- トルエンスルホンアミド等を挙げることができるが、本発明に係わる一般式 (VIII) で示される化合物は、これに限定されるものではなく、また、必要に応じて単独、或いは2種類以上併用して使用することができる。

本発明の感熱記録材料Vの感熱記録層中には、添加剤として、リン酸エステル誘導体を含有させることができる。

10 このリン酸エステル誘導体の具体例は、前述の感熱記録材料Iにおいて説明したとおりである。

本発明の感熱記録材料Vにおいては、支持体、感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体やその他の成分、所望により設けられるアンダーコート層や保護層およびこれら各層の形成方法などは、前述の感熱記録材料Iにおいて説明したとおりである。

15 本発明の感熱記録材料VIは、感熱記録層中に、前記一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも1種と、芳香族イソシアネート化合物を含むものである。

20 前記一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、前述の感熱記録材料IIIにおける一般式 (II) の説明において、例示した化合物と同じものを挙げることができる。

25 本発明の感熱記録材料VIを構成する感熱記録層に用いられる一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体を2種以上併用することにより、相乗効果で、高い熱応答性と地肌部、画像部の耐光性に優れた感熱記録材料とすることができる。ベンゼンスルホンアミド誘導体の中でも、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-ト

ルエンスルホンアミドを併用することにより、地肌部の耐光性が向上するだけでなく、熱応答性、発色画像の飽和濃度、ならびに地肌の白色度など基本的特性が良好となり、大きな欠点が認められない品質のバランスが良好な感熱記録材料が得られる。

- 5 本発明に用いるベンゼンスルホンアミド誘導体の併用比率は、重量比で1 : 9 ~ 9 : 1の範囲にあることが好ましい。この範囲内の併用比率において、併用による顕著な相乗効果が得られた感熱記録材料が得られる。

- 前記本発明の感熱記録材料VIを構成する感熱記録層に用いられる一般式(II)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の添加量は、電子供与性である染料前
10 駆体に対し重量比で1.0 ~ 4.0倍が好ましい範囲であり、さらに好ましい範囲は1.2 ~ 2.5倍である。本範囲では熱応答性、発色画像の飽和濃度、ならびに地肌の白色度のバランスが特に良好になる。

- 本発明の感熱記録材料を構成する感熱記録層VIに用いられる芳香族イソシアネート化合物は、分子中にイソシアネート基を1個以上有する、常温で固体である
15 無色、または淡色の芳香族イソシアネート化合物、または複素環式イソシアネート化合物が好ましい。

- 具体的なイソシアネート化合物の例としては、2,6-ジクロロフェニルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,3-ジメチルベンゼン-
20 4,6-ジイソシアネート、1,4-ジメチルベンゼン-2,5-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2,5-ジイソシアネート、1-エトキシベンゼン-2,4-ジイソシアネート、2,5-ジメトキシベンゼン-1,4-ジイソシアネート、2,5-ジエトキシベンゼン-1,4-ジイソシアネート、2,5-ジブトキシベンゼン-1,4-
25 ジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ナフタリン-1,4-ジイソシアネート、

ナフタリン-1, 5-ジイソシアネート、ナフタリン-2, 6-ジイソシアネート、ナフタリン-2, 7-ジイソシアネート、

3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジクロロフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2', 5, 5'-テトラクロロビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ベンゾフェノン-3, 3'-ジイソシアネート、フルオレン-2, 7-ジイソシアネート、アンスラキノン-2, 6-ジイソシアネート、9-エチルカルバゾール-3, 6-ジイソシアネート、ピレン-3, 8-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 3, 7-トリイソシアネート、ビフェニル-2, 4, 4'-トリイソシアネート、4, 4', 4''-トリイソシアネートトリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリイソシアネート-2, 5-ジメトキシトリフェニルアミン、p-N, N-ジメチルアミノフェニルイソシアネート、5, 7-ジイソシアネート-1, 1-ジメチル-6-n-プロピルインダン、5, 7-ジイソシアネート-1, 1, 4, 6-テトラメチルインダン、およびトリス(4-フェニルイソシアネート)チオフォスフェートなどが挙げられる。

これらのイソシアネート化合物は、必要に応じてフェノール類、ラクタム類、およびオキシム類などとの付加化合物である、いわゆるブロックイソシアネートにして用いてもよく、ジイソシアネートの2量体、たとえば1-メチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネートの2量体、および3量体であるイソシアヌレートにして用いてもよい。さらに、各種のポリオールなどに反応させた、たとえばトリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとを反応させた、ポリイソシアネートにして用いることも可能である。またイソシアネート化合物は、ブロックイソシアネート、ジイソシアネートの2量体、および3量体、およびポリイソシアネートを含めてそれぞれ単独、もしくは2種以上混合して使用することもでき

る。

この芳香族イソシアネート化合物を添加した場合、添加しない場合と比較して、その欠点であった耐光性が改善され、特に光を長時間照射した場合の画像保存性が改良される。

- 5 本発明の感熱記録材料VIを構成する感熱記録層に用いられる前記芳香族イソシアネート化合物の使用量は、染料前駆体に対して重量比で0.01~2.0倍の範囲が好ましく、0.1~1.0倍の範囲が特に好ましい。本範囲において耐光性、ならびに耐可塑剤性が著しく良好になる。

- 10 本発明の感熱記録材料VIにおいては、感熱記録層中に、イミノ化合物を含有させることができる。このイミノ化合物を含有させた場合、含有させない場合と比較して、耐光性がさらに有意差をもって改良される。

前記イミノ化合物は、分子内にイミノ基を1個以上有するもので、具体的には次のような化合物が挙げられる。

- 15 3-イミノイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラプロモイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-5, 6-ジクロロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 7-トリクロロ-6-メトキシイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 7-トリクロロ-6-メチルメルカプトイソインドリン-1-オン、3-イミノ-6-ニトロイソインドリン-1-オン、3-イミ
20 ノイソインドリン-1-スピロ-ジオキソラン、1, 1-ジメトキシ-3-イミノイソインドリン、1, 1-ジエトキシ-3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン、1-エトキシ-3-イミノイソインドリン、1, 3-ジイミノイソインドリン、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソ
25 インドリン、1, 3-ジイミノ-6-メトキシイソインドリン、1, 3-ジイミノ-6-シアノイソインドリン、1, 3-ジイミノ-4, 7-ジチア-5, 5,

6, 6-テトラヒドロイソインドリン、1-イミノナフタル酸イミド、1-イミノジフェン酸イミド、1-フェニルイミノ-3-イミノイソインドリン、

7-アミノ-2, 3-ジメチル-5-オキソピロロ〔3, 4b〕ピラジン、7-アミノ-2, 3-ジフェニル-5-オキソピロロ〔3, 4b〕ピラジン、1-

- 5 (2'-シアノ-4'-ニトロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(2'-クロロ-5'-シアノフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(2', 6'-ジクロロ-4'-ニトロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(3'-クロロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(2', 5'-ジクロロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
10 1-(2', 4', 5'-トリクロロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(2', 5'-ジメトキシフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(2', 5'-ジエトキシフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(2'-メチル-4'-ニトロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(5'-クロロ-2'-フェノキシフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
15 1-(4'-N, N-ジメチルアミノフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(2'-メトキシ-5'-N-フェニルカルバモイルフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(6'-メチルベンゾチアゾリル-2'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、

- 1-(3'-ジメチルアミノ-4'-メトキシフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
20 1-(2'-クロロ-5'-トリフルオロメチルフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(5', 6'-ジクロロベンゾチアゾリル-2'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(4'-フェニルアミノフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(p-フェニルアゾフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(ナフチル-1'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、
25 1-(アンスラキノン-1'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、
1-(5'-クロロアンスラキノン-1'-イミノ)-3-イ

ミノイソインドリン、1-(N-エチルカルバゾリル-3'-イミノ)-3-イ
 ミノイソインドリン、1-(ナフトキノン-1'-イミノ)-3-イミノイソイ
 ンドリン、1-(ピリジル-4'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-
 (ベンズイミダゾロン-6'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(1'
 5 -メチルベンズイミダゾロン-6'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1
 -(7'-クロロベンズイミダゾロン-5'-イミノ)-3-イミノイソインド
 リン、1-(ベンズイミダゾリル-2'-イミノ)-3-イミノ-4,7-ジチ
 アテトラヒドロイソインドリン、

- 1-(ベンズイミダゾリル-2'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1
 10 - (ベンズイミダゾリル-2'-イミノ)-3-イミノ-4,5,6,7-テト
 ラクロイソインドリン、1-(2',4'-ジニトロフェニルヒドラゾン)-
 3-イミノイソインドリン、1-(インダゾリル-3'-イミノ)-3-イミノ
 イソインドリン、1-(インダゾリル-3'-イミノ)-3-イミノ-4,5,
 6,7-テトラプロモイソインドリン、1-(インダゾリル-3'-イミノ)-
 15 3-イミノ-4,5,6,7-テトラフルオロイソインドリン、1-(4',5'
 -ジシアノイミダゾリル-2'-イミノ)-3-イミノ-5,6-ジメチル-4,
 7-ピラジイソインドリン、1-(シアノベンゾイルメチレン)-3-イミノイ
 ソインドリン、1-(シアノカルボンアミドメチレン)-3-イミノイソインド
 リン、1-(シアノカルボメトキシメチレン)-3-イミノイソインドリン、1
 20 - (シアノカルボエトキシメチレン)-3-イミノイソインドリン、1-(シア
 ノ-N-フェニルカルバモイルメチレン)-3-イミノイソインドリン、1-[シ
 アノ-N-(3'-メチルフェニル)カルバモイルメチレン]-3-イミノイソ
 インドリン、1-[シアノ-N-(4'-クロロフェニル)カルバモイルメチレ
 ン]-3-イミノイソインドリン、
 25 1-[シアノ-N-(4'-メトキシフェニル)-カルバモイルメチレン]-
 3-イミノイソインドリン、1-(シアノ-p-ニトロフェニルメチレン)-3

- ーイミノイソインドリン、1-〔シアノーN-(3'-クロロ-4'-メチルフェニル)-カルバモイルメチレン〕-3-イミノイソインドリン、1-(ジシアノメチレン)-3-イミノイソインドリン、1-(シアノー1', 2', 4'-トリアゾリル-(3')-カルバモイルメチレン)-3-イミノイソインドリン、
 5 1-(シアノチアゾイル-2'-カルバモイルメチレン)-3-イミノイソインドリン、1-(シアノベンズイミダゾリル-2'-カルバモイルメチレン)-3-イミノイソインドリン、1-(シアノベンゾチアゾリル-2'-カルバモイルメチレン)-3-イミノイソインドリン、1-〔シアノベンズイミダゾリル-2'-メチレン〕-3-イミノイソインドリン、1-〔シアノベンズイミダゾリル-2'-メチレン〕-3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン、
 10 1-〔シアノベンズイミダゾリル-2'-メチレン〕-3-イミノ-5-メトキシイソインドリン、1-〔シアノベンズイミダゾリル-2'-メチレン〕-3-イミノ-6-クロロイソインドリン、
 1-〔シアノベンズイミダゾリル-2'-メチレン〕-3-イミノ-4, 7-ジチアテトラヒドロイソインドリン、1-〔(1'-フェニル-3'-メチル-5-オキソ)-ピラゾリデン-4'〕-3-イミノイソインドリン、1-〔シアノベンズイミダゾリル-2'-メチレン〕-3-イミノ-5, 6-ジメチル-4, 7-ピラジイソインドリン、1-〔(1'-メチル-3'-n-ブチル)-バルビツル酸-5'〕-3-イミノイソインドリン、3-イミノ-1-スルホ安息香
 15 酸イミド、3-イミノ-1-スルホ-6-クロロ安息香酸イミド、3-イミノ-1-スルホ-5, 6-ジクロロ安息香酸イミド、3-イミノ-1-スルホ-6-ニトロ安息香酸イミド、3-イミノ-1-スルホ-6-メトキシ安息香酸イミド、
 3-イミノ-1-スルホ-4, 5, 7-トリクロロ-6-メチルメルカプト安息香酸イミド、3-イミノ-1-スルホナフトエ酸イミド、3-イミノ-1-スル
 20 ホ-5-プロモナフトエ酸イミド、および3-イミノ-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン-1-オンなどが挙げられる。

本発明の感熱記録材料VIを構成する感熱記録層に用いられるイミノ化合物の添加量は、芳香族イソシアネート化合物に対し、10～300重量%が好ましい範囲であり、20～250重量%が特に好ましい範囲である。本範囲において、その他の特性を損なうことなく、耐光性、特に地肌部の耐光性が芳香族イソシアネート化合物のみを添加した場合よりも有意差をもって改良される。

本発明の感熱記録材料VIを構成する感熱記録層に用いられる電子受容性化合物としては、前記一般式(II)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体、ならびに芳香族イソシアネート化合物とともに、本発明によって得られると期待される十分な効果を損なわない範囲で必要に応じて他の電子受容性化合物を併用することも可能である。併用できる電子受容性化合物としては、一般に感圧記録材料、または感熱記録材料に用いられる酸性物質に代表されるが、これらに限定されることはない。たとえば、粘土物質、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体、N, N'-ジアリルチオ尿素誘導体、N-スルホニル尿素などの尿素誘導体、またはそれらの金属塩などが使用される。

このような化合物の具体例としては、前述の感熱記録材料IV-aの説明において例示した化合物と同じものを挙げることができる。

本発明の感熱記録材料VIにおいては、支持体、感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体やその他の成分、所望により設けられるアンダーコート層や保護層およびこれら各層の形成方法などは、前述の感熱記録材料Iにおいて説明したとおりである。

本発明の感熱記録材料VIIは、支持体が古紙パルプを含み、かつ電子受容性化合物として、前記一般式(II)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体を用いたものである。

本発明の感熱記録材料VIIに用いられる支持体に含有される古紙パルプは、その脱墨、漂白等の再生処理中に繊維が適度な柔軟性を付与されるので、天然バージンパルプと古紙パルプを併せた総パルプ量に占める古紙パルプの含有量が高いほ

ど、支持体の平滑性を高める目的には有利である。通常は総パルプ量の30～100重量%とすることが好ましい範囲である。

なお、本発明でいう古紙パルプの原料としては、(財)古紙再生促進センターの古紙標準品質規格表に示されている、上白、野白、クリーム白、カード、特白、
5 中白、模造、色白、ケント、白アート、特上切、別上切、新聞、雑誌等が挙げられる。

更に具体的な例としては、情報関連用紙である非塗工コンピュータ用紙、感熱紙、感圧紙等のプリンター用紙、及びPPC用紙等のOA古紙、アート紙、コート紙、微塗工紙、マット紙等の塗工紙、或いは上質紙、色上質、ノート、便箋、
10 包装紙、ファンシーペーパー、中質紙、新聞用紙、更紙、スーパー掛け紙、模造紙、純白ロール紙、ミルクカートン等の非塗工紙や板紙の古紙であり、印字、複写、印刷、非印刷を問わず特に限定されるものではない。

また、具体的な天然バージンパルプの例としては、針葉樹クラフトパルプ、広葉樹クラフトパルプ、針葉樹サルファイトパルプ、広葉樹サルファイトパルプ等
15 の晒ケミカルパルプ、白色度が高いメカニカルパルプ等が挙げられる。またこれら天然バージンパルプは、必要に応じて単独、もしくは2種以上併用して使用することができる。

本発明の実施に用いられる古紙パルプ及び天然バージンパルプは、通常製紙業界で汎用されている各種の叩解機により叩解してもよいが、抄紙適性、強度、平滑性、地合の均一性などの紙の諸特性を向上させるため、ダブルディスクリファ
20 イナー叩解機により叩解されることが好ましい。

叩解されたパルプスラリーは、抄き簀を用いる手抄き法、または長網抄紙機、丸網抄紙機などの各種抄紙機により抄紙される。

この際、本発明では、通常抄紙に際して用いられるパルプスラリーの分散助剤、
25 乾、湿紙力増強剤、填料、サイズ剤、定着剤などの諸添加物は、全て必要に応じて添加することが可能である。さらに、必要であればpH調節剤、染料、有色顔

料、および蛍光増白剤なども添加することが可能である。

支持体の厚みは、特に限定はないが、用途に応じて、通常 $20\text{ }\mu\text{m}\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で選択される。

5 本発明の感熱記録材料Ⅶにおいて、感熱記録層に、電子受容性化合物として用いられる一般式(Ⅱ)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、前述の感熱記録材料Ⅲにおける一般式(Ⅱ)の説明において、例示した化合物と同じものを挙げるができる。

10 このベンゼンスルホンアミド誘導体の中でも、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、またはN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとの組み合わせが好ましく用いられる。

15 古紙パルプを含有した支持体上に、感熱記録層を設けた場合、地肌/記録画像の保存性が低下する。これは定かではないが、脱墨過程で古紙パルプ中に含有される界面活性剤の影響に因ると考えられる。しかしながら、一般式(Ⅱ)で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を電子受容性化合物として用いた場合、他の電子受容性化合物に比べ、この界面活性剤の影響を受け難く、地肌/記録画像の高い保存性を得ることができる。

20 また、本発明の感熱記録材料Ⅶの感熱記録層には、添加剤として、リン酸エステル誘導体を含有させることができる。これにより、より優れた記録画像保存性を得ることができる。

このリン酸エステル誘導体の具体例は、前述の感熱記録材料Ⅰにおいて説明したとおりである。

25 本発明の感熱記録材料Ⅶにおいては、感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体やその他の成分、所望により設けられるアンダーコート層や保護層、およびこれら各層の形成方法などは、前述の感熱記録材料Ⅰにおいて説明したとおりである。

本発明の感熱記録材料Ⅷは、支持体が非木材パルプを含有し、かつ電子受容性化合物として、ベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体およびジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも1種を用いたものである。

- 5 本発明の感熱記録材料Ⅷの支持体に使用する非木材パルプとしては、大麻、亜麻、ジュート、ケナフ、楮、三桠、雁皮、桑等の韌皮繊維、芦、サバイ草、エスパルト草、穀物わら、バガス、竹等の硬質繊維、綿等の種毛繊維、カルナウバやし、マニラ麻、サイザル麻等の葉の繊維を挙げることができるが、本発明に係わる非木材パルプはこれに限定されるものではない。また、これら非木材パルプは
10 必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

なお、本発明で用いられる非木材パルプの平均繊維幅は10～40 μ mであることが好ましく、10～20 μ mがより好ましい。また、JAPAN TAPPIによる紙パルプ試験方法No. 52に準拠して測定した重量平均繊維長が0.5～2 μ mであることが好ましく、0.6～1.2 μ mがより好ましい。

- 15 重量平均繊維長が、この範囲より小さい場合、剛直度の低下が著しく、また、この範囲を超えて大きい場合は、地合の悪化による印字品位低下に繋がる。

非木材パルプは、嵩高で断熱性に優れ、熱応答性に優れた感熱記録材料を得ることが出来る。故に、支持体中の非木材パルプ含有量が10重量%以上であることが好ましい。更に好ましくは、30重量%以上である。

- 20 本発明の感熱記録材料の支持体には、非木材パルプと共に木材パルプを含有させてもよい。具体的な木材パルプの例としては、針葉樹クラフトパルプ、広葉樹クラフトパルプ、針葉樹サルファイトパルプ、広葉樹サルファイトパルプ等の晒ケミカルパルプ、白色度が高いメカニカルパルプ等、更に損紙、古紙などから再生した古紙パルプ等が挙げられる。また、これら木材パルプは必要に応じて単独、
25 或いは2種以上併用して使用することができる。

本発明の実施に用いられる非木材パルプ及び木材パルプは、通常製紙業界で汎

用的に用いられている各種叩解機により叩解してもよいが、抄紙適性、強度、平滑性、地合の均一性等の紙の諸特性を向上させるため、ダブルディスクリファイナー叩解機により叩解されることが好ましい。

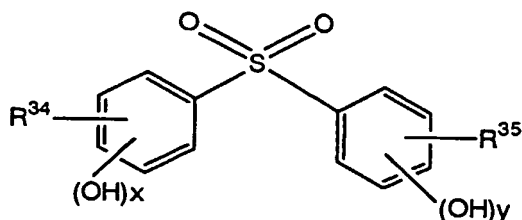
- 叩解されたパルプスラリーは、抄き簀を用いる手抄き法、または長網抄紙機、丸網抄紙機などの各種抄紙機により抄紙される。

この際、本発明では、通常抄紙に際して用いられるパルプスラリーの分散助剤、乾、湿紙力増強剤、填料、サイズ剤、定着剤などの諸添加物は、全て必要に応じて添加することが可能である。さらに、必要であればpH調節剤、染料、有色顔料、および蛍光増白剤なども添加することが可能である。

- 10 本発明の感熱記録材料Ⅷにおいて、感熱記録層に電子受容性化合物として用いられるベンゼンスルホンアミド誘導体としては、前記一般式(Ⅱ)で表される化合物が好ましく挙げられる。この一般式(Ⅱ)で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の例としては、前述の感熱記録材料Ⅲにおける一般式(Ⅱ)の化合物の説明において、例示した化合物と同じものを挙げる事ができる。

- 15 ベンゼンスルホンアミド誘導体の中でも、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、あるいはN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドの併用及び、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミドの併用が好ましい。

また、電子受容性化合物として用いられるジフェニルスルホン誘導体としては、一般式(Ⅸ)



(IX)

(式中、 R^{34} および R^{35} は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基またはアリールオキシ基を示し、 x は1～3の整数、 y は0～2の整数を示す。)

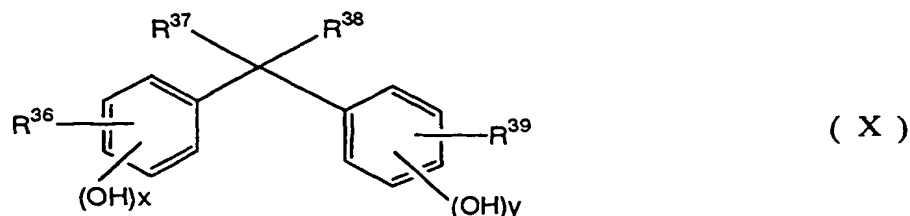
5 で表される化合物が好ましく挙げられる。

この一般式 (IX) で表されるジフェニルスルホン誘導体の例としては、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'- n -プロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-エトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'- n -ブトキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、3, 4, 4'-トリヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4, 3', 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、2, 3, 4-トリヒドロキシジフェニルスルホン等を挙げることができるが、本発明に係わるジフェニルスルホン誘導体は、これに制限されるものではない。また、これらのジフェニルスルホン誘導体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

次に、電子受容性化合物として用いられる安息香酸誘導体としては、前記一般式 (V) で表される化合物が好ましく挙げられる。この一般式 (V) で表される安息香酸誘導体の例としては、前述の感熱記録材料IVにおける一般式 (V) の説明において例示した化合物を挙げることができる。これらの化合物は1種を単独

で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

さらに、電子受容性化合物として用いられるジフェニルメタン誘導体としては、一般式 (X)



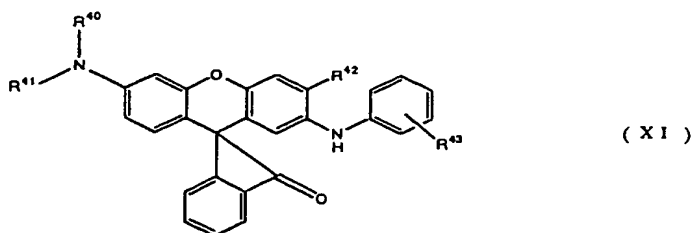
- 5 (式中、 $R^{36} \sim R^{39}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基またはアルコキシカルボニルアルキル基を示し、 R^{37} と R^{38} は、たがいに結合して環を形成していてもよく、 x は1～3の整数、 y は0～2の整数を示す。)
- 10 で表される化合物が好ましく挙げられる。

- この一般式 (X) で表されるジフェニルメタン誘導体の例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸エチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ジエチルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-ジブチルエタン等を挙げることができるが、本発明に係わるジフェニルメタン誘導体は、これに制限されるものではない。また、これらのジフェニルメタン誘導体は必要に応じて単独、
- 20 或いは2種以上併用して使用することができる。

これらの電子受容性化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の感熱記録材料Ⅷの感熱記録層を構成する電子供与性の通常無色ないし

淡色の染料前駆体としては、一般式 (XI)



(式中、 R^{40} および R^{41} は、それぞれアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、たがいに結合して環を形成していてもよく、 R^{42} は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、 R^{43} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)

で表されるキサンテン化合物が好ましく用いられる。

この一般式 (XI) で表されるキサンテン化合物の例としては、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジベンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等を挙げることができるが、本発明に係わる染料前駆体は、これに制限されるものではない。また、これらの染料前駆体は必要に応じて単独、或いは2種以上併用して使用することができる。

本発明の感熱記録材料VIIIにおいては、感熱記録層を構成する電子受容性化合物および電子供与性の染料前駆体以外の成分、所望により設けられるアンダーコート層や保護層、およびこれら各層の形成方法などは、前述の感熱記録材料Iにおいて説明したとおりである。

実施例

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、実施例中に示す部数は、いずれも重量基準である。

実施例 1

5 N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドの合成

10 攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール10.9g、トリエチルアミン10.1g、アセトン100mlを仕込み、氷冷下でp-トルエンスルホンクロリド19.1gのアセトン50ml溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を2時間攪拌ののち、氷水500mlへ投入した。析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶を酢酸エチル/n-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物13.0gを得た。融点140.0℃。

このものの¹H-NMRの測定結果を以下に示すと共に、¹H-NMRチャートを図1に示す。

15 ¹H-NMR in CDCl₃ delta 2.39(3H,s), 6.73(1H,t), 6.82(1H,d), 6.90(1H,d), 7.06(1H,t), 7.22(2H,d), 7.61(2H,d)

実施例 2

N-(2-ヒドロキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミドの合成

20 攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール10.9g、トリエチルアミン10.1g、アセトン100mlを仕込み、氷冷下でベンゼンスルホンクロリド17.7gのアセトン50ml溶液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を2時間攪拌ののち、氷水500mlへ投入した。析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶を酢酸エチル/n-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物11.0gを得た。融点140.0℃。

25 このものの¹H-NMRの測定結果を以下に示すと共に、¹H-NMRチャートを図2に示す。

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , delta 6.59(1H,t), 6.71(1H,d), 6.78(1H,d), 7.02(1H,t), 7.54(2H,t), 7.69(1H,t), 7.91(2H,d)

実施例 3

5 N-(2-ヒドロキシフェニル)-2-ナフタレンスルホンアミドの合成

攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール 10.9 g、トリエチルアミン 10.1 g、アセトン 100 ml を仕込み、氷冷下で 2-ナフタレンスルホンクロリド 22.7 g のアセトン 50 ml 溶液を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を 2 時間攪拌ののち、氷水 500 ml へ投入した。

10 析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶を酢酸エチル/n-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物 15.0 g を得た。融点 136.0°C。

このものの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示すと共に、 $^1\text{H-NMR}$ チャートを図 3 に示す。

15 $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , delta 6.56(1H,t), 6.70(1H,d), 6.78(1H,d), 7.01(1H,t), 7.67(2H,m), 7.93(4H,m), 8.45(1H,s)

実施例 4

20 N-(2-ヒドロキシフェニル)-4-クロロベンゼンスルホンアミドの合成

攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール 5.46 g、トリエチルアミン 5.05 g、テトラヒドロフラン 100 ml を仕込み、氷冷下で 4-クロロベンゼンスルホンクロリド 10.55 g のテトラヒドロフラン 20 ml 溶液を 10 分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を 2 時間攪拌ののち、氷水 500 ml へ投入した。析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶をエタノール/n-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物 8.9 g を得た。融点 82°C。

25 このものの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示すと共に、 $^1\text{H-NMR}$ チャート

を図4に示す。

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 delta 6.62(1H,t), 6.72(1H,d), 6.82(1H,d), 7.04(1H,t), 7.51(2H,d), 7.82(2H,d)

5 実施例5

N-(2-ヒドロキシフェニル)-4-メトキシベンゼンスルホンアミドの合成

10 攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール8.18g、トリエチルアミン7.58g、テトラヒドロフラン100mlを仕込み、氷冷下で4-メトキシベンゼンスルホニルクロリド15.50gのテトラヒドロフラン30ml溶液を10分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を2時間攪拌ののち、氷水500mlへ投入した。析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶をエタノール/n-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物9.8gを得た。融点89℃。

15 このものの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示すと共に、 $^1\text{H-NMR}$ チャートを図5に示す。

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 delta 6.60(1H,t), 6.71(1H,d), 6.78(1H,d), 6.98(2H,d), 7.01(1H,t), 7.81(2H,d)

20 実施例6

N, N'-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-4, 4'-ビフェニルジスルホンアミドの合成

25 攪拌機を付けたフラスコ内に、2-アミノフェノール3.10g、トリエチルアミン2.87g、テトラヒドロフラン50mlを仕込み、氷冷下で4, 4'-ビフェニルジスルホニルクロリド5.00gのテトラヒドロフラン10ml溶液を10分間かけて滴下した。滴下終了後、室温で反応混合物を2時間攪拌ののち、氷

水 500 ml へ投入した。析出した結晶を濾取、水洗した。得られた結晶をエタノール／n-ヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ目的物 3.7 g を得た。分解点 185 °C。

このものの $^1\text{H-NMR}$ の測定結果を以下に示すと共に、 $^1\text{H-NMR}$ チャート

5 を図 6 に示す。

$^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , delta 6.63(2H,t), 6.74(2H,d), 6.85(2H,d), 7.05(2H,t), 7.78(4H,d), 8.03(4H,d)

<分散液の調製>

10 以下の方法により、分散液 A ~ W を調製した。

<分散液 6-A>

3-(N,N-ジブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μm になるまで粉砕した。

15 <分散液 6-B>

N-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉砕した。

<分散液 6-C>

20 N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉砕した。

<分散液 6-D>

25 N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉砕

した。

<分散液 6-E>

N-(2-ヒドロキシフェニル)-1-ナフトレンスルホンアミド 200 g を
10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合
5 物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 6-F>

N-(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)-1-ナフトレンスルホンアミド 20
0 g を 10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g
の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

10 <分散液 6-G>

N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 1
0%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物
中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 6-H>

15 N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 1
0%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物
中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 6-I>

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 200 g を 10%スルホン
20 基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、
ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 6-J>

2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン 200 g を 1
0%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物
25 中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 6-K>

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液6-L>

- 5 4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液6-M>

- 10 ヒドロキシ安息香酸縮合物(商品名K5、旭電化製)200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液6-N>

- 15 4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸亜鉛200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液6-O>

サリチル酸アニリド200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

- 20 <分散液6-P>

4- β -p-メトキシフェノキシエトキシサリチル酸亜鉛200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液6-Q>

- 25 4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、

水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 6-R>

5 N-(3-(N'-メチルチオウレイド)フェニルスルホニル)-N'-フェニルウレア 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 6-S>

10 3-(フェニルカルバモイルスルファモイル)カルバニリド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 6-T>

15 N-(3-スルホニルアミノベンゼン)-N'-フェニルウレア 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 6-U>

20 ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 6-V>

ベンジル-2-ナフチルエーテル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

25 <分散液 6-W>

水酸化アルミニウム 200 g を 1% ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 200

g、水 600 g の混合物中に分散し、ホモミキサーで 10 分間攪拌した。

実施例 7

(1) 感熱塗工液の調製

- 5 これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 15 % 水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

分散液 6-A 30 部

分散液 6-B 70 部

分散液 6-V 100 部

10 分散液 6-W 50 部

40 % ステアリン酸亜鉛分散液 10 部

10 % 完全鹼化 PVA 水溶液 40 部

(2) 感熱塗工用紙の作製

- 15 下記の配合よりなる塗工液を坪量 40 g/m² の上質紙に固形分塗抹量として 10 g/m² になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン 100 部

50 % スチレンブタジエン系ラテックス 24 部

水 200 部

(3) 感熱記録材料の作製

- 20 (1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m² になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

実施例 8

- 25 分散液 6-B を分散液 6-C に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 9

分散液 6-B を分散液 6-D に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 実施例 10

分散液 6-B を分散液 6-E に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 11

10 分散液 6-B を分散液 6-F に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 12

15 分散液 6-B を分散液 6-C と分散液 6-I に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-C 35部

分散液 6-I 35部

実施例 13

20 分散液 6-B を分散液 6-C と分散液 6-J に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-C 35部

分散液 6-J 35部

25 実施例 14

分散液 6-B を分散液 6-C と分散液 6-K に、下記に示す添加量へ置き換え

た以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - C 3 5 部

分散液 6 - K 3 5 部

5 実施例 1 5

分散液 6 - B を分散液 6 - C と分散液 6 - L に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - C 3 5 部

分散液 6 - L 3 5 部

10

実施例 1 6

分散液 6 - B を分散液 6 - C と分散液 6 - M に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - C 3 5 部

15 分散液 6 - M 3 5 部

実施例 1 7

分散液 6 - B を分散液 6 - C と分散液 6 - N に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

20 分散液 6 - C 3 5 部

分散液 6 - N 3 5 部

実施例 1 8

分散液 6 - B を分散液 6 - C と分散液 6 - O に、下記に示す添加量へ置き換えた

25 た以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - C 3 5 部

分散液 6 - O

3 5 部

実施例 1 9

分散液 6 - B を分散液 6 - C と分散液 6 - P に、下記に示す添加量へ置き換え

5 た以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - C

3 5 部

分散液 6 - P

3 5 部

実施例 2 0

10 分散液 6 - B を分散液 6 - C と分散液 6 - Q に、下記に示す添加量へ置き換え

た以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - C

3 5 部

分散液 6 - Q

3 5 部

15 実施例 2 1

分散液 6 - B を分散液 6 - C と分散液 6 - R に、下記に示す添加量へ置き換え
た以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - C

3 5 部

分散液 6 - R

3 5 部

20

実施例 2 2

分散液 6 - B を分散液 6 - C と分散液 6 - S に、下記に示す添加量へ置き換え
た以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - C

3 5 部

25 分散液 6 - S

3 5 部

実施例 2 3

分散液 6-B を分散液 6-C と分散液 6-T に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-C 3.5 部

5 分散液 6-T 3.5 部

実施例 2 4

実施例 7 の感熱塗工液に分散液 6-U を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

10 分散液 6-U 3.5 部

実施例 2 5

実施例 8 の感熱塗工液に分散液 6-U を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

15 分散液 6-U 3.5 部

実施例 2 6

分散液 6-B を分散液 6-C と分散液 6-K に、下記に示す添加量へ置き換え、分散液 6-U を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-C 3.5 部

分散液 6-K 3.5 部

分散液 6-U 3.5 部

25 比較例 1

分散液 6-B を分散液 6-G に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱

記録材料を得た。

比較例 2

分散液 6-B を分散液 6-H に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱

5 記録材料を得た。

比較例 3

分散液 6-B を分散液 6-I に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱
記録材料を得た。

10

比較例 4

分散液 6-B を分散液 6-J に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱
記録材料を得た。

15 比較例 5

分散液 6-B を分散液 6-K に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱
記録材料を得た。

比較例 6

20 分散液 6-B を分散液 6-L に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱
記録材料を得た。

比較例 7

分散液 6-B を分散液 6-M に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱

25 記録材料を得た。

比較例 8

分散液 6-B を分散液 6-N に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 比較例 9

分散液 6-B を分散液 6-O に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 10

10 分散液 6-B を分散液 6-P に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 11

15 分散液 6-B を分散液 6-Q に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 12

分散液 6-B を分散液 6-R に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

20

比較例 13

分散液 6-B を分散液 6-S に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

25 比較例 14

分散液 6-B を分散液 6-T に置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱

記録材料を得た。

比較例 1 5

- 分散液 6 - B を分散液 6 - G と分散液 6 - I に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - G	3 5 部
分散液 6 - I	3 5 部

比較例 1 6

- 分散液 6 - B を分散液 6 - G と分散液 6 - J に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - G	3 5 部
分散液 6 - J	3 5 部

比較例 1 7

- 分散液 6 - B を分散液 6 - G と分散液 6 - K に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - G	3 5 部
分散液 6 - K	3 5 部

比較例 1 8

- 分散液 6 - B を分散液 6 - G と分散液 6 - L に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 - G	3 5 部
分散液 6 - L	3 5 部

比較例 19

分散液 6-B を分散液 6-G と分散液 6-M に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-G 35 部

5 分散液 6-M 35 部

比較例 20

分散液 6-B を分散液 6-G と分散液 6-N に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

10 分散液 6-G 35 部

分散液 6-N 35 部

比較例 21

15 分散液 6-B を分散液 6-G と分散液 6-O に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-G 35 部

分散液 6-O 35 部

比較例 22

20 分散液 6-B を分散液 6-G と分散液 6-P に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-G 35 部

分散液 6-P 35 部

25 比較例 23

分散液 6-B を分散液 6-H と分散液 6-I に、下記に示す添加量へ置き換え

た以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-H

3 5 部

分散液 6-I

3 5 部

5 比較例 2 4

分散液 6-B を分散液 6-H と分散液 6-P に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-H

3 5 部

分散液 6-P

3 5 部

10

比較例 2 5

分散液 6-B を分散液 6-H と分散液 6-Q に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-H

3 5 部

15 分散液 6-Q

3 5 部

比較例 2 6

分散液 6-B を分散液 6-H と分散液 6-R に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

20 分散液 6-H

3 5 部

分散液 6-R

3 5 部

比較例 2 7

25 分散液 6-B を分散液 6-H と分散液 6-S に、下記に示す添加量へ置き換えた以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-H

3 5 部

分散液 6-S

35部

比較例 28

分散液 6-B を分散液 6-H と分散液 6-T に、下記に示す添加量へ置き換え

5 た以外は、実施例 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6-H

35部

分散液 6-T

35部

10 以上の実施例 7～26、比較例 1～28 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 300～800 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 1、表 2 に示す。

[熱応答性]

15 大倉電機製ファクシミリ試験機 TH-PMD を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット/mm、ヘッド抵抗 1685 Ω のサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧 21 V、パルス幅 1.0 msec で通電して印字し、発色濃度をマクベス RD-918 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大きい方が熱応答性に優れる。

表 1

	熱応答性		熱応答性
実施例 7	1.26	実施例 17	1.25
実施例 8	1.28	実施例 18	1.30
実施例 9	1.24	実施例 19	1.23
実施例 10	1.25	実施例 20	1.22
実施例 11	1.23	実施例 21	1.19
実施例 12	1.34	実施例 22	1.22
実施例 13	1.30	実施例 23	1.23
実施例 14	1.33	実施例 24	1.28
実施例 15	1.36	実施例 25	1.31
実施例 16	1.20	実施例 26	1.36

表 2

	熱応答性		熱応答性
比較例 1	1.08	比較例 1 5	1.10
比較例 2	1.10	比較例 1 6	1.12
比較例 3	1.15	比較例 1 7	1.10
比較例 4	1.10	比較例 1 8	1.14
比較例 5	1.08	比較例 1 9	0.86
比較例 6	1.16	比較例 2 0	1.00
比較例 7	0.76	比較例 2 1	1.15
比較例 8	0.93	比較例 2 2	0.97
比較例 9	1.14	比較例 2 3	1.11
比較例 1 0	0.90	比較例 2 4	0.98
比較例 1 1	0.95	比較例 2 5	1.04
比較例 1 2	0.74	比較例 2 6	0.79
比較例 1 3	0.83	比較例 2 7	0.89
比較例 1 4	0.86	比較例 2 8	0.93

上記表 1、表 2 から明らかなごとく、実施例 7～2 6 は比較例 1～2 8 に比べ
 5 熱応答性に優れる。これは、電子受容性化合物として一般式 (I) で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を含有していることに因る。

実施例 1 2 は比較例 3 に比べ、実施例 1 3 は比較例 4 に比べ、実施例 1 4 は比較例 5 に比べ、実施例 1 5 は比較例 6 に比べ、実施例 1 6 は比較例 7 に比べ、実施例 1 7 は比較例 8 に比べ、実施例 1 8 は比較例 9 に比べ、実施例 1 9 は比較例
 10 1 0 に比べ、実施例 2 0 は比較例 1 1 に比べ、実施例 2 1 は比較例 1 2 に比べ、実施例 2 2 は比較例 1 3 に比べ、実施例 2 3 は比較例 1 4 に比べ熱応答性に優れる。これは、実施例 1 2～2 3 が、電子受容性化合物として一般式 (I) で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を併用していることに因る。

実施例 2 4 は実施例 7 に比較して、実施例 2 5 は実施例 8 に比較して、実施例
 15 2 6 は実施例 1 4 に比較して、より高い熱応答性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有していることに因る。

実施例 27

下塗り層用塗液の調製焼成カオリン〔商品名：アンシレックス、吸油量 90 ml/100 g、エンゲルハード社製〕100部、固形分濃度 50% のスチレン／ブタシエン系ラテックス 24部および水 200部からなる組成物を混合攪拌して

5 下塗り層用の塗液を得た。

<分散液 27-A>

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉砕し分散液 27-A を得

10 た。

<分散液 27-B>

N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕し分散液 27

15 -B を得た。

<分散液 27-C>

ベンジル-2-ナフチルエーテル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均

20 粒子径が 1 μ m になるまで粉砕し分散液 27-C を得た。

<分散液 27-D>

水酸化アルミニウム 200 g を 0.5% ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 800 g 中に分散し、ホモミキサーで 10 分間攪拌し分散液 27-D を得た。

感熱記録層用塗液の調製

25 上記の分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 15% 水分散液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱記録層用塗液を

調製した。

	分散液 27-A	30部
	分散液 27-B	70部
	分散液 27-C	100部
5	分散液 27-D	50部
	40%ステアリン酸亜鉛分散液	10部
	10%完全鹼化PVA水溶液	40部

保護層用塗液の調製

- 10 カオリン〔商品名：UW-90、エンゲルハード社製〕65部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマーZ-200、日本合成化学工業社製〕の10%水溶液300部、グリオキザールの10%水溶液3部、ステアリン酸亜鉛の30分散液6部および水140部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。

感熱記録材料の作製

- 15 坪量 40 g/m^2 の上質の中性紙の片面に、下塗り層用塗液の固形分塗抹量が 10 g/m^2 、感熱記録層用塗液の固形分塗抹量が染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m^2 、保護層用塗液の固形分塗抹量が 4 g/m^2 となるように順次塗布乾燥して下塗り層、感熱記録層および保護層を形成して感熱記録材料を作製した。

20 実施例 28

実施例 27 の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールの代わりに、ジアセトン変性ポリビニルアルコール〔商品名：Dポリマー（05タイプ）、ユニチカ社製〕を使用した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

25

実施例 29

実施例 27 の保護層用塗液の調製において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールの代わりに、ケイ素変性ポリビニルアルコール〔商品名：R 1 1 3 0、クラレ社製〕を使用した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

5

実施例 30

下塗り層用塗液の調製

球状中空粒子（平均粒子径：1.2 μm 、中空度 90%）の 30% 分散体 30 部、無定形シリカ〔商品名：ミズカシル P 5 2 7、水沢化学工業社製〕10 部、
10 軽質炭酸カルシウム〔商品名：ブリリアント 1 5、吸油量 45 ml / 100 g〕
10 部、固形分濃度 50% のスチレン-ブタジエン系ラテックス 10 部および水
100 部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

感熱記録材料の作製

実施例 27 の感熱記録材料の作製において用いた下塗り層用塗液の代わりに、
15 上記の下塗り層用塗液を使用した以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録材料を作製した。

実施例 31

下塗り層用塗液の調製

20 発泡性プラスチックフィラー〔商品名：ミクロパール F-30、松本油脂製薬社製〕20 部、ポリビニルアルコールの 10% 水溶液 30 部および水 100 部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

感熱記録材料の作製

実施例 27 の感熱記録材料の作製において形成した下塗り層の代わりに、上記
25 の下塗り層用途液を坪量 40 g/m² の上質の中性紙の片面に、乾燥後の塗布量が 4 g/m² となるように塗布乾燥し、次いで 150℃ のドライヤーで 3 分間加熱発泡処

理して下塗り層を形成した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

実施例 3 2

- 5 実施例 27 の下塗り層用塗液の調製において、焼成カオリン 80 部の代わりに尿素ホルマリン樹脂の二次粒子（吸油量：750 ml / 100 g）100 部を使用した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

実施例 3 3

- 10 <分散液 33-E>

ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェート 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉碎し分散液 33-E を得た。

- 15 実施例 27 の感熱記録層用塗液の調製において、更に上記分散液 33-E を 3.5 部添加して感熱記録層用塗液を得た以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

実施例 3 4

- 20 分散液 27-B 調製において、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g の代わりに N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g を使用した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

25

実施例 3 5

分散液 27-B 調製において、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g の代わりに N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 100 g を使用した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

5

実施例 36

分散液 27-B 調製において、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g の代わりに N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール 100 g を使用した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

10

実施例 37

分散液 27-B 調製において、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g の代わりに N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g、4, 4'-ビス(3-(4-メチルフェニルスルホニル)ウレイド)ジフェニルメタン 100 g を使用した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

15

実施例 38

20 <分散液 38-F>

加熱装置を備えた攪拌混合容器内に、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール〔商品名：ゴーセファイマー Z-200、日本合成化学工業社製〕の 12% 水溶液 220 部を加え、カプセル製造用水性媒体とした。別に、常温で液体の 2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール 7 部、および主成分がイソシアヌレート型であるヘキサメチレンジイソシアネート誘導体〔商品名：タケネート D-170HN、武田薬品工業社製〕33 部を 4

25

- 0℃まで加熱し混合攪拌して得た溶液を、上記カプセル製造用水性媒体中にTKホモミキサー〔モデル：HV-M、特殊機化工業社製〕を用いて、平均粒子径が2μmとなるように乳化した後、90℃で5時間反応させてマイクロカプセル分散液を調製した。なお、マイクロカプセル分散液の固形分濃度が40%となるように水を添加して分散液38-Fを得た。

保護層用塗液の調製

- 分散液38-F 220部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコールの10%水溶液150部、カオリン〔商品名：UW-90、EMC社製〕15部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液6部および水30部からなる組成物を混合攪拌して保護層用塗液を得た。

感熱記録材料の作製

実施例27の感熱記録材料の作製において用いた保護層用塗液の代わりに上記の保護層用塗液を用いた以外は、実施例27と同様にして感熱記録材料を作製した。

15

実施例39

<分散液39-G>

- 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が1μmになるまで粉砕し分散液39-Gを得た。

実施例34の感熱記録層用塗液の調製において、更に上記分散液39-Gを1部添加して感熱記録層用塗液を得た以外は、実施例34と同様にして感熱記録材料を作製した。

25

実施例40

分散液 27-A 調製において 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g の代わりに、3-(N-エチル-4'-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を用いた以外は、実施例 39 と同様にして感熱記録材料を作製した。

5

比較例 29

分散液 27-B 調製において N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g の代わりに N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を使用した以外は、実施例 27 と同様にして感熱記録材料を作製した。

10

以上の実施例 27~40、比較例 29 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 300~800 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 3 に示す。

[熱応答性]

15

大倉電機製ファクシミリ試験機 TH-PMD を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット/mm、ヘッド抵抗 1685 Ω のサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧 21 V、パルス幅 1.0 msec で通電して印字し、発色濃度をマクベス RD-918 型反射濃度計 (ビジュアルフィルター) で測定した。数値の大きい方が熱応答性に優れる。

20

[耐可塑剤性]

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅 1.0 msec で印字した印字画像と、未印字の地肌に軟質塩ビシートを密着させ、40℃の条件下に 24 時間保存した後の濃度をマクベス RD-918 型反射濃度計 (ビジュアルフィルター) で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐可塑剤画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐可塑剤地肌保存性に優れる。

25

[耐光性]

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅 1.0 msec で印字した記録画像と、未印字の地肌を 5 日間直射日光に曝した後の濃度を、マクベス RD-918 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐光画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐光地肌保存性に優れる。

〔耐水性〕

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅 1.0 msec で印字した感熱記録材料を 20℃ の水道水に 24 時間浸漬した後、印字画像の濃度をマクベス RD-918 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐水画像保存性に優れる。

表 3

	熱応答性		耐熱性		耐光性		耐水性
	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像	
実施例 27	0.05	1.29	0.05	1.27	0.25	1.07	1.13
実施例 28	0.05	1.28	0.05	1.26	0.26	1.08	1.12
実施例 29	0.05	1.28	0.05	1.25	0.25	1.07	1.12
実施例 30	0.05	1.31	0.05	1.28	0.25	1.09	1.13
実施例 31	0.05	1.30	0.05	1.28	0.25	1.08	1.12
実施例 32	0.05	1.27	0.05	1.24	0.26	1.05	1.11
実施例 33	0.05	1.31	0.05	1.29	0.26	1.11	1.15
実施例 34	0.05	1.27	0.05	1.25	0.25	1.07	1.12
実施例 35	0.05	1.26	0.05	1.24	0.25	1.05	1.08
実施例 36	0.06	1.26	0.06	1.25	0.27	1.06	1.12
実施例 37	0.06	1.26	0.06	1.25	0.24	1.05	1.11
実施例 38	0.06	1.29	0.06	1.26	0.17	1.19	1.11
実施例 39	0.06	1.29	0.06	1.27	0.19	1.17	1.12
実施例 40	0.06	1.27	0.06	1.25	0.16	1.18	1.11
比較例 29	0.05	1.12	0.05	1.10	0.26	0.93	0.98

上記表 3 から明らかなごとく、実施例 27～40 は比較例 29 に比べ熱応答性に優れ、かつ、地肌／記録画像の保存性に優れる。

実施例 4 1

<分散液の調製>

以下の方法により、分散液 4 1 - A ~ 4 1 - I を調製した。

5 <分散液 4 1 - A>

3 - (N, N - ジブチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 4 1 - B>

10 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 4 1 - C>

15 N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 4 1 - D>

20 N - (2 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 4 1 - E>

 N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - ベンゼンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉碎した。

25 <分散液 4 1 - F>

 N - (4 - ヒドロキシフェニル) - N - メチル - p - トルエンスルホンアミド

200 gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200 gと水600 gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液41-G>

- 5 ベンジル-2-ナフチルエーテル200 gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200 g、水600 gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が1 μ mになるまで粉碎した。

<分散液41-H>

- 10 水酸化アルミニウム200 gを0.5%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液800 g中に分散し、ホモミキサーで10分間攪拌した。

<分散液41-I>

- 15 ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-ターシャリーブチルフェニル)ホスフェート200 gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200 gと水600 gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

(1) 感熱塗工液の調製

これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が15%水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

20	分散液41-A	30部
	分散液41-C	3.5部
	分散液41-D	66.5部
	分散液41-G	100部
	分散液41-H	50部
25	40%ステアリン酸亜鉛分散液	10部
	10%完全鹼化PVA水溶液	40部

(2) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を坪量 40 g/m^2 の上質紙に固形分塗抹量として 10 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

	焼成カオリン	100部
5	50%スチレンブタジエン系ラテックス	24部
	水	200部

(3) 感熱記録材料の作製

(1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

10

実施例 4 2

分散液 4 1 - C と分散液 4 1 - D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 4 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

	分散液 4 1 - C	7部
15	分散液 4 1 - D	63部

実施例 4 3

分散液 4 1 - C と分散液 4 1 - D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 4 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

20	分散液 4 1 - C	35部
	分散液 4 1 - D	35部

実施例 4 4

実施例 4 3 の感熱塗工液に分散液 4 1 - I を下記に示す添加量加えた以外は、

25 実施例 4 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

	分散液 4 1 - I	3.5部
--	-------------	------

実施例 4 5

分散液 4 1 - C と分散液 4 1 - D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 4 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 4 1 - C 6 3 部

5 分散液 4 1 - D 7 部

実施例 4 6

分散液 4 1 - C と分散液 4 1 - D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 4 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

10 分散液 4 1 - C 6 6 . 5 部

分散液 4 1 - D 3 . 5 部

実施例 4 7

分散液 4 1 - D を分散液 4 1 - E に置き変えた以外は、実施例 4 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

15

実施例 4 8

分散液 4 1 - D を分散液 4 1 - F に置き変えた以外は、実施例 4 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

20

実施例 4 9

分散液 4 1 - C を分散液 4 1 - E に置き変えた以外は、実施例 4 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

25 比較例 3 0

分散液 4 1 - C と分散液 4 1 - D の代わりに分散液 4 1 - B を下記に示す添加

量加えた以外は、実施例 4 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 4 1 - B

7 0 部

比較例 3 1

- 5 分散液 4 1 - B を分散液 4 1 - C に置き変えた以外は、比較例 3 0 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 3 2

- 10 分散液 4 1 - D を分散液 4 1 - B に置き変えた以外は、実施例 4 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

以上の実施例 4 1 ~ 4 9、比較例 3 0 ~ 3 2 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 3 0 0 ~ 8 0 0 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 4 に示す。

15 [熱応答性]

- 大倉電機製ファクシミリ試験機 TH - PMD を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット / mm、ヘッド抵抗 1 6 8 5 Ω のサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧 2 1 V、パルス幅 1 . 0 m s e c で通電して印字し、発色濃度をマクベス R D - 9 1 8 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大きい方が熱応答性に優れる。
- 20

[耐熱性]

- 熱応答性特性の評価で用いたパルス幅 1 . 0 m s e c で印字した記録画像と、未印字の地肌を 6 0 °C の条件下に 2 4 時間保存した後の濃度を、マクベス R D - 9 1 8 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐熱画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐熱地肌保存性に優れる。
- 25

〔耐湿性〕

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅 1.0 msec で印字した記録画像と、未印字の地肌を 40℃、90%RH の条件下に 24 時間保存した後の濃度をマクベス RD-918 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の
5 数値が大きいほど耐湿画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐湿地肌保存性に優れる。

〔耐可塑剤性〕

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅 1.0 msec で印字した印字画像と、未印字の地肌に軟質塩ビシートを密着させ、40℃の条件下に 24 時間保存した
10 後の濃度をマクベス RD-918 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐可塑剤画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐可塑剤地肌保存性に優れる。

表 4

15

	熱応答性		耐熱性		耐湿性		耐可塑剤性	
	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像
実施例 4 1	0.05	1.17	0.08	0.86	0.05	0.72	0.05	0.56
実施例 4 2	0.05	1.27	0.08	1.07	0.06	0.83	0.05	0.64
実施例 4 8	0.05	1.20	0.08	0.98	0.06	0.73	0.05	0.56
実施例 4 3	0.05	1.29	0.08	1.17	0.06	0.97	0.05	0.76
実施例 4 4	0.05	1.33	0.08	1.25	0.06	1.06	0.05	0.81
実施例 4 5	0.05	1.25	0.08	1.11	0.06	0.94	0.05	0.70
実施例 4 6	0.05	1.14	0.07	1.03	0.06	0.80	0.05	0.62
実施例 4 7	0.05	1.22	0.08	1.02	0.06	0.75	0.05	0.58
実施例 4 9	0.05	1.22	0.08	0.95	0.06	0.70	0.05	0.54
比較例 3 0	0.07	1.10	0.11	0.71	0.07	0.62	0.07	0.47
比較例 3 1	0.06	1.02	0.09	0.70	0.07	0.41	0.06	0.42
比較例 3 2	0.06	1.08	0.13	0.74	0.07	0.53	0.07	0.45

上記表 4 から明らかなごとく、実施例 4 1～4 9 は比較例 3 0～3 2 に比べ熱
応答性に優れる。更には、耐熱、耐湿、耐可塑剤に対する地肌／記録画像の保存

性に優れている。これは、電子受容性化合物として一般式 (II) で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を併用する相乗効果に因る。

実施例 4 4 は実施例 4 3 に比較して、より高い熱応答性と記録画像保存性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有していることに

5 因る。

実施例 5 0

<電子受容性化合物の調製例>

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g、N-
10 -(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g からなる混合物を加熱し、均一に溶解させた。これを常温まで冷却して固化させ、その後粉砕することで電子受容性化合物の分子レベル混合物 (D 1) を得た。

<分散液の調製>

以下の方法により、分散液 5 0-A~5 0-F を調製した。

15 <分散液 5 0-A>

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 5 0-B>

20 電子受容性化合物の調製例で例示した分子レベル混合物 (D 1) 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 5 0-C>

25 N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 50-D>

N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7 \mu\text{m}$ になるまで粉砕した。

5 <分散液 50-E>

ベンジル-2-ナフチルエーテル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ になるまで粉砕した。

<分散液 50-F>

- 10 水酸化アルミニウム 200 g を 0.5% ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 800 g 中に分散し、ホモミキサーで 10 分間攪拌した。

(1) 感熱塗工液の調製

- 15 これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 15% 水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

分散液 50-A	30 部
----------	------

分散液 50-B	70 部
----------	------

分散液 50-E	100 部
----------	-------

分散液 50-F	50 部
----------	------

20 40% ステアリン酸亜鉛分散液	10 部
--------------------	------

10% 完全鹼化 PVA 水溶液	40 部
------------------	------

(2) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を坪量 40 g/m^2 の上質紙に固形分塗抹量として 10 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

25 焼成カオリン	100 部
-----------	-------

50% スチレンブタジエン系ラテックス	24 部
---------------------	------

水

200部

(3) 感熱記録材料の作製

(1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

5

実施例 5 1

分散液 5 0 - B の代わりに分散液 5 0 - C および分散液 5 0 - D を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 5 0 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 5 0 - C

35部

10 分散液 5 0 - D

35部

以上の実施例 5 0 ~ 5 1 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 300 ~ 800 秒になるようにカレンダー処理した後、実施例 4 1 ~ 4 9、比較例 3 0 ~ 3 2 と同様にして、熱応答性、耐熱性および耐湿性を評価した。結果を表 5 に示す。

15

表 5

	熱応答性		耐熱性		耐湿性	
	画像	地肌	画像	地肌	画像	地肌
実施例 5 0	1.36	0.06	1.28	0.08	1.05	0.06
実施例 5 1	1.26	0.05	1.15	0.08	0.95	0.05

上記表 5 から明らかなごとく、実施例 5 0 は実施例 5 1 に比べ熱応答性に優れる。これは、電子受容性化合物としてベンゼンスルホンアミド誘導体の分子レベル混合物を用いていることに因る。

20

実施例 5 2

<分散液の調製>

以下の方法により、分散液 5 2 - A ~ 5 2 - I を調製した。

<分散液 5 2 - A>

3 - (N, N - ジブチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 2 0
5 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g
の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 5 2 - B>

N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1
0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物
10 中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 5 2 - C>

N - (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % ス
ルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分
散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉碎した。

15 <分散液 5 2 - D>

2 , 2' - ビス {4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} ジエ
チルエーテル 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0
0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m に
なるまで粉碎した。

20 <分散液 5 2 - E>

2 , 2' - ビス {4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) フェノキシ} ジエ
チルエーテル 1 0 0 g と、4 , 4' - ビス {4 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホ
ニル) フェノキシ - 2 - エチルオキシ} ジフェニルスルホン 1 0 0 g を 1 0 % ス
ルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分
25 散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 5 2 - F>

4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉碎した。

<分散液 52-G>

- 5 ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジターシャリーブチルフェニル) ホスフェート 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉碎した。

<分散液 52-H>

- 10 ベンジル-2-ナフチルエーテル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μm になるまで粉碎した。

<分散液 52-I>

- 15 水酸化アルミニウム 200 g を 0.5% ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 800 g 中に分散し、ホモミキサーで 10 分間攪拌した。

(1) 感熱塗工液の調製

これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 15% 水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

20	分散液 52-A	30 部
	分散液 52-B	66.5 部
	分散液 52-E	3.5 部
	分散液 52-H	100 部
	分散液 52-I	50 部
25	40% ステアリン酸亜鉛分散液	10 部
	10% 完全鹼化 PVA 水溶液	40 部

(2) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を坪量 40 g/m^2 の上質紙に固形分塗抹量として 10 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン 100部

5 50%スチレンブタジエン系ラテックス 24部

水 200部

(3) 感熱記録材料の作製

(1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

10

実施例 5 3

分散液 5 2-B と分散液 5 2-E を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 5 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 5 2-B 63部

15 分散液 5 2-E 7部

実施例 5 4

分散液 5 2-B と分散液 5 2-E を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 5 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

20 分散液 5 2-B 35部

分散液 5 2-E 35部

実施例 5 5

分散液 5 2-B と分散液 5 2-E を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 5 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

25 分散液 5 2-B

21部

分散液 5 2 - E

4 9 部

実施例 5 6

分散液 5 2 - B と分散液 5 2 - E を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実

- 5 施例 5 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 5 2 - B

1 4 部

分散液 5 2 - E

5 6 部

実施例 5 7

- 10 実施例 5 4 の感熱塗工液に分散液 5 2 - F を下記に示す添加量加えた以外は、
実施例 5 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 5 2 - F

7 部

実施例 5 8

- 15 実施例 5 4 の感熱塗工液に分散液 5 2 - G を下記に示す添加量加えた以外は、
実施例 5 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 5 2 - G

7 部

実施例 5 9

- 20 実施例 5 4 の感熱塗工液に分散液 5 2 - F と分散液 5 2 - G を下記に示す添加
量加えた以外は、実施例 5 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 5 2 - F

7 部

分散液 5 2 - G

7 部

- 25 実施例 6 0

分散液 5 2 - B を分散液 5 2 - C に置き変えた以外は、実施例 5 4 と同様にし

て感熱記録材料を得た。

実施例 6 1

分散液 5 2 - E を分散液 5 2 - D に置き変えた以外は、実施例 5 4 と同様にし

5 て感熱記録材料を得た。

比較例 3 3

分散液 5 2 - B を下記に示す添加量に置き換え、分散液 5 2 - E を加えなかった以外は、実施例 5 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

10 分散液 5 2 - B

7 0 部

比較例 3 4

分散液 5 2 - B を分散液 5 2 - C に置き変えた以外は、比較例 3 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

15

比較例 3 5

分散液 5 2 - B を分散液 5 2 - D に置き変えた以外は、比較例 3 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

20 比較例 3 6

分散 5 2 - 液 B を分散液 5 2 - E に置き変えた以外は、比較例 3 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

25 以上の実施例 5 2 ~ 6 1、比較例 3 3 ~ 3 6 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 3 0 0 ~ 8 0 0 秒になるようにカレンダー処理した後、実施例 4 1 ~ 4 9、比較例 3 0 ~ 3 2 と同様にして、熱応答性、耐熱性、耐湿性お

よび耐可塑剤性を評価した。結果を表 6、表 7 に示す。

表 6

	熱応答性		耐熱性		耐湿性		耐可塑剤性	
	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像
実施例 5 2	0.05	1.21	0.08	1.11	0.05	1.15	0.06	0.98
実施例 5 3	0.05	1.28	0.08	1.27	0.05	1.26	0.06	1.17
実施例 5 4	0.05	1.27	0.08	1.27	0.05	1.26	0.06	1.19
実施例 5 5	0.05	1.25	0.07	1.25	0.05	1.24	0.06	1.19
実施例 5 6	0.05	1.20	0.07	1.20	0.05	1.19	0.06	1.14
実施例 5 7	0.05	1.31	0.10	1.28	0.08	1.26	0.06	1.20
実施例 5 8	0.05	1.28	0.08	1.27	0.05	1.27	0.06	1.24
実施例 5 9	0.05	1.34	0.10	1.33	0.10	1.31	0.07	1.29
実施例 6 0	0.05	1.25	0.08	1.25	0.05	1.23	0.06	1.16
実施例 6 1	0.05	1.23	0.08	1.23	0.05	1.21	0.06	1.14

5

表 7

	熱応答性		耐熱性		耐湿性		耐可塑剤性	
	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像
比較例 3 3	0.05	1.20	0.08	0.80	0.06	0.71	0.06	0.61
比較例 3 4	0.05	1.19	0.08	0.75	0.06	0.62	0.06	0.59
比較例 3 5	0.05	0.70	0.07	0.67	0.06	0.70	0.06	0.64
比較例 3 6	0.05	0.72	0.07	0.69	0.06	0.71	0.06	0.68

上記表 6、表 7 から明らかなごとく、実施例 5 2～6 1 は比較例 3 5～3 6 に
 10 比べ実用上十分な熱応答性を有し、かつ比較例 3 3～3 4 に比べ耐熱、耐湿、耐
 可塑剤に対する記録画像保存性に優れている。これは、電子受容性化合物として
 ベンゼンスルホンアミド誘導体、並びにジフェニルスルホン誘導体を含有する相
 乗効果により、熱応答性と記録画像保存性のバランスが良くなったことに因る。

実施例 5 7 は実施例 5 4 に比べ、また、実施例 5 9 実施例 5 8 に比べ、より高
 15 い熱応答性が得られている。これは、添加剤としてヒドロキシ安息香酸誘導体を
 含有することに因る。

実施例 5 8 は実施例 5 4 に比べ、また、実施例 5 9 は実施例 5 7 に比べ、より高い記録画像保存性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導体含有していることに因る。

5 実施例 6 2

<分散液の調製>

以下の方法により、分散液 6 2 - A ~ 6 2 - I を調製した。

<分散液 6 2 - A>

3 - (N, N - ジブチル) アミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン 2 0
10 0 g を 1 0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g、水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 6 2 - B>

N - (4 - ヒドロキシフェニル) - p - トルエンスルホンアミド 2 0 0 g を 1
0 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物
15 中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 6 2 - C>

N - (4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼンスルホンアミド 2 0 0 g を 1 0 % ス
ルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分
散し、ビーズミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉砕した。

20 <分散液 6 2 - D>

4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン 2 0 0 g を 1 0 % スルホン基変性
ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に分散し、ビーズ
ミルで平均粒子径が 0 . 7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 6 2 - E>

25 4 - ヒドロキシ - 4 ' - ベンジルオキシジフェニルスルホン 2 0 0 g を 1 0 %
スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 2 0 0 g と水 6 0 0 g の混合物中に

分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液62-F>

- 4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均
5 粒子径が $0.7\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液62-G>

- ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジターシャリーブチルフェ
ニル)ホスフェート200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶
液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7
10 μm になるまで粉碎した。

<分散液62-H>

- ベンジル-2-ナフチルエーテル200gを10%スルホン基変性ポリビニル
アルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均
粒子径が $1\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

15 <分散液62-I>

水酸化アルミニウム200gを0.5%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液8
00g中に分散し、ホモミキサーで10分間攪拌した。

(1) 感熱塗工液の調製

- 20 これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度
が15%水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

分散液62-A	30部
分散液62-B	66.5部
分散液62-D	3.5部
25 分散液62-H	100部
分散液62-I	50部

4 0 %ステアリン酸亜鉛分散液 1 0 部

1 0 %完全鹼化PVA水溶液 4 0 部

(2) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を坪量 40 g/m^2 の上質紙に固形分塗抹量として 10 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成力オリン 1 0 0 部

5 0 %スチレンブタジエン系ラテックス 2 4 部

水 2 0 0 部

(3) 感熱記録材料の作製

10 (1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

実施例 6 3

分散液 6 2 - B と分散液 6 2 - D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 6 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 2 - B 6 3 部

分散液 6 2 - D 7 部

実施例 6 4

20 分散液 6 2 - B と分散液 6 2 - D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 6 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 2 - B 3 5 部

分散液 6 2 - D 3 5 部

25 実施例 6 5

分散液 6 2 - B と分散液 6 2 - D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実

施例 6 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 2 - B 2 1 部

分散液 6 2 - D 4 9 部

5 実施例 6 6

分散液 6 2 - B と分散液 6 2 - D を下記に示す添加量に置き換えた以外は、実施例 6 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 2 - B 1 4 部

分散液 6 2 - D 5 6 部

10

実施例 6 7

実施例 6 4 の感熱塗工液に分散液 6 2 - F を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 6 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 2 - F 7 部

15

実施例 6 8

実施例 6 4 の感熱塗工液に分散液 6 2 - G を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 6 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 2 - G 7 部

20

実施例 6 9

実施例 6 4 の感熱塗工液に分散液 6 2 - F と分散液 6 2 - G を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 6 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 2 - F 7 部

25 分散液 6 2 - G 7 部

実施例 7 0

分散液 6 2 - B を分散液 6 2 - C に置き変えた以外は、実施例 6 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 実施例 7 1

分散液 6 2 - D を分散液 6 2 - E に置き変えた以外は、実施例 6 4 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 3 7

- 10 分散液 6 2 - B を下記に示す添加量に置き換え、分散液 6 2 - D を加えなかった以外は、実施例 6 2 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 6 2 - B

7 0 部

比較例 3 8

- 15 分散液 6 2 - B を分散液 6 2 - C に置き変えた以外は、比較例 3 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 3 9

- 20 分散液 6 2 - B を分散液 6 2 - D に置き変えた以外は、比較例 3 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 4 0

分散液 6 2 - B を分散液 6 2 - E に置き変えた以外は、比較例 3 7 と同様にして感熱記録材料を得た。

25

以上の実施例 6 2 ~ 7 1、比較例 3 7 ~ 4 0 で作製した感熱記録材料を感熱塗

工面のベック平滑度が300～800秒になるようにカレンダー処理した後、実施例41～49、比較例30～32と同様にして、熱応答性、耐熱性、耐湿性および耐可塑剤性を評価した。結果を表8、表9に示す。

5

表8

	熱応答性		飽和濃度	耐熱性		耐湿性		耐可塑剤性	
	地肌	画像	画像	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像
実施例62	0.05	1.23	1.25	0.08	1.09	0.07	1.12	0.06	0.98
実施例63	0.05	1.30	1.33	0.08	1.23	0.07	1.26	0.06	1.06
実施例64	0.06	1.31	1.35	0.09	1.25	0.07	1.30	0.06	1.10
実施例65	0.05	1.27	1.30	0.09	1.22	0.07	1.27	0.06	1.08
実施例66	0.05	1.21	1.24	0.09	1.16	0.07	1.19	0.06	1.05
実施例67	0.06	1.35	1.40	0.12	1.26	0.10	1.30	0.07	1.04
実施例68	0.05	1.31	1.36	0.08	1.29	0.07	1.30	0.06	1.25
実施例69	0.07	1.38	1.42	0.13	1.36	0.11	1.37	0.08	1.31
実施例70	0.05	1.29	1.33	0.08	1.22	0.07	1.29	0.06	1.08
実施例71	0.07	1.32	1.35	0.12	1.25	0.09	1.30	0.07	1.05

表9

	熱応答性		飽和濃度	耐熱性		耐湿性		耐可塑剤性	
	地肌	画像	画像	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像
比較例37	0.05	1.20	1.23	0.08	0.80	0.06	0.71	0.06	0.61
比較例38	0.05	1.19	1.21	0.08	0.75	0.06	0.62	0.06	0.59
比較例39	0.06	0.80	1.20	0.09	0.53	0.07	0.80	0.07	0.70
比較例40	0.05	1.17	1.21	0.10	0.38	0.06	0.80	0.06	0.65

10

上記表8、表9から明らかなごとく、実施例62～71は比較例37～40に比べ熱応答性、及び飽和濃度に優れる。更には、耐熱、耐湿、耐可塑剤に対する記録画像保存性に優れている。これは、電子受容性化合物としてベンゼンスルホンアミド誘導体、並びにジフェニルスルホン誘導体を含有する相乗効果により、

15 熱応答性と記録画像保存性のバランスが良くなったことに因る。

実施例67は実施例64と比較して、また、実施例69は実施例68と比較して、より高い熱応答性と飽和濃度が得られている。これは、添加剤としてヒドロ

キシ安息香酸誘導体を含有することに因る。

実施例 6 8 は実施例 6 4 と比較して、また、実施例 6 9 は実施例 6 7 と比較して、より高い記録画像保存性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含有していることに因る。

5

実施例 7 2

(A) 感熱記録層形成用塗工液の調製

発色色調が黒色系である染料前駆体として、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 30 部を、分散剤としてポリビニルアルコールの 2.5% 水溶液 70 部と共にボールミルで 24 時間粉碎し、染料前駆体分散液を得た。次いで電子受容性化合物として N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 70 部、および増感剤として 2-ベンジルオキシナフタレン 70 部を、2.5% ポリビニルアルコール水溶液 310 部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の電子受容性化合物を含有する分散液を得た。さらに 4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン 10 部を、2.5% ポリビニルアルコール水溶液 90 部と共にボールミルで 24 時間粉碎し、ジフェニルスルホン誘導体分散液を得た。上記 3 種の分散液を混合した後、攪拌下、以下の添加物を添加、よく混合し、感熱記録層形成用塗工液を調製した。

20	50%炭酸カルシウム水分散液	180部
	40%ステアリン酸亜鉛水分散液	25部
	10%ポリビニルアルコール水溶液	275部
	水	300部

(B) 感熱塗工用紙の作製

25 下記の配合よりなる塗工液を、坪量 $40\ \text{g/m}^2$ の上質紙に固形分塗工量として $9\ \text{g/m}^2$ になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン	100部
50%スチレンブタジエン系ラテックス水分散液	24部
水	200部

(C) 感熱記録材料の作製

- 5 (A) で調製した感熱記録層形成用塗工液を、(B) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体塗工量が 0.3 g/m^2 となる様に塗工、乾燥後、BEKK平滑度が 400 sec になるようカレンダー処理して感熱記録材料を作製した。

実施例 7 3

- 10 実施例 7 2 において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 70 部の代わりに N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 70 部を用いた以外は実施例 7 2 と同様にして感熱記録材料を作製した。

15 実施例 7 4

実施例 7 2 において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 70 部の代わりに N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 35 部と N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 35 部を用いた以外は実施例 7 2 と同様にして感熱記録材料を作製した。

20

実施例 7 5

実施例 7 2 において、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン 10 部の代わりに 4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン 10 部を用いた以外は実施例 7 2 と同様にして感熱記録材料を作製した。

25

実施例 7 6

実施例 7 3 において、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン 10 部の代わりに 4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン 10 部を用いた以外は実施例 7 3 と同様にして感熱記録材料を作製した。

実施例 7 7

実施例 7 4 において、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン 10 部の代わりに 4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン 10 部を用いた以外は実施例 7 4 と同様にして感熱記録材料を作製した。

比較例 4 1

実施例 7 2 において、ジフェニルスルホン誘導体分散液を除いた以外は実施例 7 2 と同様にして感熱記録材料を作製した。

比較例 4 2

実施例 7 2 において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 70 部の代わりに 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 70 部を用いた以外は実施例 7 2 と同様にして感熱記録材料を作製した。

比較例 4 3

実施例 7 5 において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 70 部の代わりに 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 70 部を用いた以外は実施例 7 5 と同様にして感熱記録材料を作製した。

比較例 4 4

実施例 7 2 において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 7 0 部の代わりに 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 7 0 部を用いた以外は実施例 7 2 と同様にして感熱記録材料を作製した。

5

比較例 4 5

実施例 7 2 において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 7 0 部の代わりに 2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン 7 0 部を用いた以外は実施例 7 2 と同様にして感熱記録材料を作製した。

10 [熱応答性試験]

大倉電機製ファクシミリ試験機 TH-PMD を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット/mm、ヘッド抵抗 8 1 8 Ω のサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧 1 5 V、パルス幅 1. 1, および 1. 2 m s e c で通電して印字し、発色濃度をマクベス RD-9 1 8 型反射濃度計で測定した。評価結果を表 1 に示す。

15 パルス幅 1. 1 m s e c における発色濃度 1. 1 0 以上、同 1. 2 m s e c における発色濃度 1. 1 5 以上が実用上必要である。

[耐光保存性試験]

熱応答性試験において、パルス幅 1. 2 m s e c で通電して印字した各感熱記録材料を、キセノンアークウェザオメーター（アトラス社製）を用いて、3 4 0
20 nm における放射照度が 0. 3 9 W/m² である光を、4 0 °C、相対湿度 9 0 % の条件下で 2 4 時間照射したものについて、地肌部、印字部の発色濃度をマクベス RD-9 1 8 型反射濃度計で測定した。評価結果を表 1 0 に示す。

表 1 0

	地肌 (未処理)	熱応答性		耐光性	
		1.1ms	1.2ms	地肌部	画像部
実施例 7 2	0.05	1.06	1.12	0.10	0.94
実施例 7 3	0.05	1.19	1.26	0.11	0.93
実施例 7 4	0.05	1.15	1.19	1.10	1.01
実施例 7 5	0.05	1.07	1.15	0.11	0.88
実施例 7 6	0.05	1.20	1.26	0.11	0.86
実施例 7 7	0.05	1.14	1.19	0.11	0.94
比較例 4 1	0.05	1.02	1.09	0.12	0.58
比較例 4 2	0.05	1.02	1.10	0.12	0.45
比較例 4 3	0.05	1.04	1.09	0.13	0.41
比較例 4 4	0.05	1.03	1.13	0.13	0.40
比較例 4 5	0.05	0.99	1.10	0.13	0.69

表 1 0 より明らかなごとく、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に該電子受容性化合物として一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の少なくとも 1 種を含有し、かつ一般式 (VI) で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有する実施例 7 2 ~ 7 7 は、一般式 (VI) で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有しない比較例 4 1 と比較して、耐光保存性が改善される。また、一般式 (VI) で表されるジフェニルスルホン誘導体を含有するものの、一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の代わりに 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンを添加した比較例 4 2、4 3 や、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを添加した比較例 4 4 や、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを添加した比較例 4 5 などと比べても、耐光保存性に優れている。

実施例 7 8

<分散液の調製>

以下の方法により、分散液 78-A~78-N を調製した。

<分散液 78-A>

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を 10 %
スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に
5 分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 78-B>

3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を 10 %スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。
10

<分散液 78-C>

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10 %スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉碎した。

15 <分散液 78-D>

N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10 %スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 78-E>

20 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 200 g を 10 %スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 78-F>

25 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 200 g を 10 %スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 78-G>

4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉碎した。

5 <分散液 78-H>

2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾリル]フェノール] 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉碎した。

10 <分散液 78-I>

2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉碎した。

<分散液 78-J>

15 2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉碎した。

<分散液 78-K>

20 ベンジル-2-ナフチルエーテル 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1.0 μm になるまで粉碎した。

<分散液 78-L>

25 N-ベンジル-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μm になるまで粉碎した。

<分散液 78-M>

ナトリウム-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

5 <分散液78-N>

水酸化アルミニウム200gを1%ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ホモミキサーで10分間攪拌した。

(1) 感熱塗工液の調製

- 10 これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が15%水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

分散液78-A	30部
分散液78-C	70部
分散液78-K	100部
15 分散液78-N	50部
分散液78-H	10部
40%ステアリン酸亜鉛分散液	10部
10%完全鹼化PVA水溶液	40部

(2) 感熱塗工用紙の作製

- 20 下記の配合よりなる塗工液を坪量40g/m²の上質紙に固形分塗抹量として10g/m²になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン	100部
50%スチレンブタジエン系ラテックス	24部
水	200部

25 (3) 感熱記録材料の作製

(1)で作製した感熱塗工液を(2)で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆

体の塗工量で 0.3 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

実施例 7 9

分散液 7 8 - C を分散液 7 8 - D に置き換えた以外は、実施例 7 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 8 0

分散液 7 8 - H を分散液 7 8 - I に置き換えた以外は、実施例 7 9 と同様にして感熱記録材料を得た。

10

実施例 8 1

分散液 7 8 - H を分散液 7 8 - J に置き換えた以外は、実施例 7 9 と同様にして感熱記録材料を得た。

15 実施例 8 2

分散液 7 8 - A を分散液 7 8 - B に置き換えた以外は、実施例 7 9 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 8 3

20 分散液 7 8 - K を分散液 7 8 - L に置き換えた以外は、実施例 7 9 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 8 4

実施例 7 9 の感熱塗工液に分散液 7 8 - M を下記に示す添加量加えた以外は、
25 実施例 7 9 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 7 8 - M

3. 5 部

比較例 4 6

分散液 7 8 - H を加えなかった以外は、実施例 7 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 比較例 4 7

分散液 7 8 - C を分散液 E に置き換えた以外は、実施例 7 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 4 8

10 分散液 7 8 - C を分散液 F に置き換えた以外は、実施例 7 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 4 9

15 分散液 7 8 - C を分散液 7 8 - G に置き換えた以外は、実施例 7 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

以上の実施例 7 8 ~ 8 4、比較例 4 6 ~ 4 9 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 3 0 0 ~ 8 0 0 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 1 1 に示す。

20 [印字試験]

大倉電機製ファクシミリ試験機 T H - P M D を用いて印字した。ドット密度 8 ドット/mm、ヘッド抵抗 1 6 8 5 Ω のサーマルヘッドを使用し、ヘッド電圧 2 1 V、パルス幅 1 . 4 m s e c で通電して画像を得た。画像及び未印字の地肌をマクベス R D - 9 1 8 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）にて測定した。

25 [耐光性試験]

印字試験試験において得た画像と未印字の地肌をキセノンアークウェザオメー

ター（アトラス社製）を用いて、340 nmにおける放射照度が0.39 W/m²である光を、40℃、相対湿度90%の条件下で24時間照射した。画像及び未印字の地肌をマクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）にて測定した。画像は数値が大きいほど画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど

5 変色が少なく優れている。

表 1 1

	未処理		耐光性	
	地肌	画像	地肌	画像
実施例 7 8	0.05	1.25	0.09	0.94
実施例 7 9	0.05	1.34	0.09	0.93
実施例 8 0	0.05	1.36	0.10	0.88
実施例 8 1	0.05	1.36	0.11	0.82
実施例 8 2	0.05	1.30	0.08	1.04
実施例 8 3	0.05	1.31	0.05	0.97
実施例 8 4	0.05	1.37	0.10	1.00
比較例 4 6	0.05	1.20	0.12	0.66
比較例 4 7	0.06	1.30	0.12	0.41
比較例 4 8	0.05	1.27	0.13	0.14
比較例 4 9	0.05	1.25	0.13	0.14

上記表 1 1 から明らかなごとく実施例 7 8～8 4 は、比較例 4 6～4 9 に比べ
10 地肌／画像耐光保存性に優れている。これは、一般式（II）で示される電子受容性化合物と、紫外線吸収剤を含有していることに因る。

実施例 7 9 及び実施例 8 0 は、実施例 8 1 に比べ地肌／画像耐光保存性に優れている。これは、紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾール誘導体を含有していることに因る。更に、実施例 7 9 は、実施例 8 0 に比べ地肌／画像耐光保存性に優
15 れている。これは、紫外線吸収剤として一般式（VII）で示される二量体のベンゾトリアゾール誘導体を含有していることに因る。

実施例 8 3 は、実施例 7 9 に比べ地肌／画像耐光保存性に優れている。特に、地肌耐光保存性に効果的である。これは一般式（VIII）で示される化合物を含有していることに因る。また、実施例 8 4 は、実施例 7 9 に比べ地肌／画像耐光保存

性に優れている。これは、リン酸エステル誘導体を含有していることに因る。

実施例 8 5

(A) 感熱記録層形成用塗工液の調製

- 5 発色色調が黒色系である染料前駆体として、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン30部を、分散剤としてポリビニルアルコールの2.5%水溶液70部と共にボールミルで24時間粉碎し、染料前駆体分散液を得た。次いで電子受容性化合物としてN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド70部、および増感剤として2-ベンジルオキシナフタレン70部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液310部と共にボールミルで粉碎し、
- 10 体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の電子受容性化合物を含有する分散液を得た。さらに4,4',4''-トリイソシアネート-2,5-ジメトキシトリフェニルアミン30部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液70部と共にボールミルで24時間粉碎し、芳香族イソシアネート分散液を得た。上記3種の分散液を混合した後、
- 15 攪拌下、以下の添加物を添加、よく混合し、感熱記録層形成用塗工液を調製した。

50%炭酸カルシウム水分散液	180部
40%ステアリン酸亜鉛水分散液	25部
10%ポリビニルアルコール水溶液	275部
水	300部

20 (B) 感熱塗工用紙の作製

下記の配合よりなる塗工液を、坪量 40 g/m^2 の上質紙に固形分塗工量として 9 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン	100部
50%スチレンブタジエン系ラテックス水分散液	24部
25 水	200部

(C) 感熱記録材料の作製

(A) で調製した感熱記録層形成用塗工液を、(B) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体塗工量が 0.3 g/m^2 となる様に塗工、乾燥後、BEKK平滑度が 400 sec になるようカレンダー処理して感熱記録材料を作製した。

5 実施例 86

実施例 85 において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 70 部の代わりに N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 35 部と N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 35 部を用いた以外は実施例 85 と同様にして感熱記録材料を作製した。

10

実施例 87

実施例 85 において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 70 部の代わりに N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド 35 部と N-(2-ヒドロキシフェニル)-N-メチル-p-トルエンスルホンアミド 35 部を用いた以外は実施例 85 と同様にして感熱記録材料を作製した。

15

実施例 88

実施例 85 において、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7, -テトラクロロイソインドリン 10 部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液 40 部と共にボールミルで 24 時間粉碎して得たイミノ化合物分散液を感熱記録層形成用塗工液に添加、攪拌混合した以外は実施例 85 と同様にして感熱記録材料を作製した。

20

実施例 89

実施例 86 において、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7, -テトラクロロイソインドリン 10 部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液 40 部と共にボー

25

ルミルで24時間粉碎して得たイミノ化合物分散液を感熱記録層形成用塗工液に添加、攪拌混合した以外は実施例86と同様にして感熱記録材料を作製した。

実施例90

- 5 実施例87において、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7, -テトラクロロイソインドリン10部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液40部と共にボールミルで24時間粉碎して得たイミノ化合物分散液を感熱記録層形成用塗工液に添加、攪拌混合した以外は実施例87と同様にして感熱記録材料を作製した。

10 比較例50

実施例85において、芳香族イソシアネート分散液を除いた以外は実施例85と同様にして感熱記録材料を作製した。

比較例51

- 15 実施例8において、電子受容性化合物を含有する分散液の代わりに、2-ベンジルオキシナフタレン40部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液110部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下にした増感剤を含有する分散液を加えたこと以外は実施例85と同様にして感熱記録材料を作製した。

20 比較例52

実施例88において、電子受容性化合物を含有する分散液の代わりに、2-ベンジルオキシナフタレン40部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液110部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下にした増感剤を含有する分散液を加えたこと以外は実施例88と同様にして感熱記録材料を作製した。

25 比較例53

実施例85において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホ

ンアミド70部の代わりに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン70部を用いた以外は実施例85と同様にして感熱記録材料を作製した。

比較例54

- 5 実施例88において、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンシルホンアミド70部の代わりに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン70部を用いた以外は実施例88と同様にして感熱記録材料を作製した。

比較例55

- 10 実施例85において、電子受容性化合物を含有する分散液の代わりに、2-ベンジルオキシナフタレン40部を、2.5%ポリビニルアルコール水溶液110部と共にボールミルで粉碎し、体積平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下にした増感剤を含有する分散液を加え、さらに1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン30部を、
15 2.5%ポリビニルアルコール水溶液40部と共にボールミルで24時間粉碎して得たアミノ化合物分散液を加えたこと以外は実施例85と同様にして感熱記録材料を作製した。

〔熱応答性試験〕

- 大倉電機製ファクシミリ試験機TH-PMDを用いて印字テストを行った。ドット密度8ドット/mm、ヘッド抵抗 818Ω のサーマルヘッドを使用し、
20 ド電圧15V、パルス幅1.1, および1.2msecで通電して印字し、発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計で測定した。評価結果を表12に示す。パルス幅1.1msecにおける発色濃度1.10以上、同1.2msecにおける発色濃度1.15以上が実用上必要である。

〔耐光性試験〕

- 25 熱応答性試験において、パルス幅1.2msecで通電して印字した各感熱記録材料を、キセノンアークウェザオメーター(アトラス社製)を用いて、340

nmにおける放射照度が 0.39 W/m^2 である光を、 40°C 、相対湿度 90% の条件下で8時間、24時間、144時間照射したものそれぞれについて、地肌部、印字部の発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計で測定した。評価結果を表13に示す。

5

表 1 2

	地肌 (未処理)	熱応答性	
		1.1ms	1.2ms
実施例 8 5	0.05	1.04	1.11
実施例 8 6	0.05	1.17	1.24
実施例 8 7	0.05	1.10	1.19
実施例 8 8	0.05	1.07	1.15
実施例 8 9	0.05	1.20	1.26
実施例 9 0	0.05	1.11	1.21
比較例 5 0	0.05	1.02	1.09
比較例 5 1	0.05	0.68	0.79
比較例 5 2	0.06	0.89	1.04
比較例 5 3	0.07	1.18	1.30
比較例 5 4	0.08	0.15	1.27
比較例 5 5	0.06	0.92	1.10

表 1 3

	耐 光 性					
	8 時間		2 4 時間		1 4 4 時間	
	地肌部	画像部	地肌部	画像部	地肌部	画像部
実施例 8 5	0.06	1.07	0.11	0.81	0.11	0.47
実施例 8 6	0.06	1.22	0.11	0.97	0.11	0.61
実施例 8 7	0.07	1.11	0.11	0.88	0.13	0.51
実施例 8 8	0.07	1.12	0.12	1.00	0.12	0.59
実施例 8 9	0.08	1.24	0.12	1.07	0.13	0.75
実施例 9 0	0.07	1.20	0.12	1.04	0.13	0.65
比較例 5 0	0.08	0.86	0.12	0.58	0.12	0.27
比較例 5 1	0.12	0.70	0.11	0.42	0.11	0.14
比較例 5 2	0.21	0.82	0.14	0.68	0.13	0.23
比較例 5 3	0.18	0.58	0.14	0.39	0.13	0.13
比較例 5 4	0.26	0.53	0.16	0.34	0.13	0.13
比較例 5 5	0.14	0.97	0.14	0.70	0.13	0.19

10

表 1 2、表 1 3 より明らかなごとく、支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に該電子受容性化合物として一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の少なくとも 1 種を含有し、かつ芳香族イソシアネート化合物を含有する実施例 8 5 ~ 8 7 は、芳香族イソシアネート化合物を含有しない比較例 5 0 と比較して、耐光性が改善される。また、芳香族イソシアネートを含有するものの、一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体を含有しない比較例 5 1、ベンゼンスルホンアミド誘導体の代わりに 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンを添加した比較例 5 3 と比べても、耐光性に優れている。

さらに実施例 8 5 ~ 8 7 にイミノ化合物を添加した実施例 8 8 ~ 8 9 は、添加しない実施例 8 5 ~ 8 7 と比較して、長時間光にさらされた場合の耐光性に有意性がある。また、芳香族イソシアネートとイミノ化合物を含有するものの、一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体を含有しない比較例 5 2、ベンゼンスルホンアミド誘導体の代わりに 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンを添加した比較例 5 4 と比べても、耐光性に優れている。

さらに実施例 8 5 と実施例 8 6 ~ 8 7、実施例 8 8 と実施例 8 9 ~ 9 0 を比較すると、一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体を 2 種併用した実施例 8 6 ~ 8 7 の方が実施例 8 5 より、実施例 8 9 ~ 9 0 の方が実施例 8 8 より耐光性が良好である。また、ベンゼンスルホンアミド誘導体の中でも N- (4-ヒドロキシフェニル) -p-トルエンスルホンアミドと N- (2-ヒドロキシフェニル) -p-トルエンスルホンアミドを併用した実施例 8 6、実施例 8 9 は、実施例 8 7、実施例 9 0 に比べて、それぞれ耐光性に優位差が認められる。

〈支持体の作製〉

広葉樹晒クラフトパルプ (LBKP) 50% と古紙パルプ 50% の混合物を濃

度4%で水に分散し、ダブルディスクリファイナーを用いて、濾水度がカナディアン・スタンダード・フリーネス・テスターで300mlになるように叩解しパルプスラリーを得た。

- 5 このパルプスラリーに填料として軽質炭酸カルシウムと硫酸バンド、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーとカチオン化澱粉を下記に示す割合で添加し、水で希釈して1%スラリーとした。

軽質炭酸カルシウム	総パルプ量に対し10%
硫酸バンド	総パルプ量に対し0.5%
アルキルケテンダイマー	総パルプ量に対し0.08%
10 カチオン化澱粉	総パルプ量に対し1.0%

このスラリーを長網抄紙機により坪量40g/m²になるように抄造した。その原紙に、下記の配合よりなるサイズプレス液で、5%イソプロピルアルコール水溶液で測定した30秒コップ吸水度が20g/m²になるようにサイズプレス処理を行った。

15 酸化澱粉	3部
スチレン/アクリル酸共重合体	0.2部
水	96.8部

実施例91

20 <分散液の調製>

以下の方法により、分散液91-A~91-Jを調製した。

<分散液91-A>

- 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に
- 25 分散し、ビーズミルで平均粒子径が1μmになるまで粉碎した。

<分散液91-B>

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 91-C>

- 5 N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 91-D>

- 10 N-(4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 91-E>

- 15 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 91-F>

ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸-n-ブチル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

- 20 <分散液 91-G>

4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 91-H>

- 25 ベンジル-2-ナフチルエーテル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均

粒子径が $1\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

<分散液 9 1 - I>

水酸化アルミニウム 200g を 0.5% ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 800g 中に分散し、ホモミキサーで 10 分間攪拌した。

5 <分散液 9 1 - J>

ナトリウム- $2, 2'$ -メチレンビス(4, 6-ジターシャリーブチルフェニル)ホスフェート 200g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200g と水 600g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が $0.7\mu\text{m}$ になるまで粉碎した。

10

(1) 感熱塗工液の調製

これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 15% 水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

分散液 9 1 - A	30部
15 分散液 9 1 - B	70部
分散液 9 1 - H	100部
分散液 9 1 - I	50部
40%ステアリン酸亜鉛分散液	10部
10%完全鹼化PVA水溶液	40部

20 (2) 感熱塗工用紙の作製

上記で作製した支持体上に、下記の配合よりなる塗工液を固形分塗抹量として $10\text{g}/\text{m}^2$ になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

焼成カオリン	100部
50%スチレンブタジエン系ラテックス	24部
25 水	200部

(3) 感熱記録材料の作製

(1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m^2 になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

実施例 9 2

- 5 実施例 9 1 の感熱塗工液に、分散液 9 1-J を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 9 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 9 1-J

3. 5 部

実施例 9 3

- 10 分散液 9 1-B を下記に示す添加量に置き換え、分散液 9 1-C を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 9 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 9 1-B

3 5 部

分散液 9 1-C

3 5 部

- 15 実施例 9 4

実施例 9 3 の感熱塗工液に、分散液 9 1-J を下記に示す添加量加えた以外は、実施例 9 3 と同様にして感熱記録材料を得た。

分散液 9 1-J

3. 5 部

- 20 実施例 9 5

分散液 9 1-B を分散液 9 1-D に置き変えた以外は、実施例 9 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 9 6

- 25 実施例 9 1 の支持体作製に於いて、古紙パルプ 100% からなる支持体を用いた以外は、実施例 9 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 9 7

実施例 9 1 の支持体作製に於いて、古紙パルプ 3 0 %、L B K P 7 0 % からなる支持体を用いた以外は、実施例 9 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 比較例 5 6

分散液 9 1 - B を分散液 9 1 - E に置き変えた以外は、実施例 9 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 5 7

10 分散液 9 1 - B を分散液 9 1 - F に置き変えた以外は、実施例 9 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 5 8

15 分散液 9 1 - B を分散液 9 1 - G に置き変えた以外は、実施例 9 1 と同様にして感熱記録材料を得た。

以上の実施例 9 1 ~ 9 7、比較例 5 6 ~ 5 8 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 3 0 0 ~ 8 0 0 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 1 4 に示す。

20 [地肌保存性]

(株) 東洋精機製作所製のデジタルハンター反射計 (アンバーフィルター) にて、感熱記録材料作製直後の未処理と、4 0 °C、9 0 % R H 環境下に 3 0 日間処理後の白色度を測定した。数値が大きい方が白色度、即ち地肌保存性に優れる。

[記録画像保存性]

25 大倉電機製ファクシミリ試験機 T H - P M D (ドット密度 8 ドット / m m、ヘッド抵抗 1 6 8 5 Ω のサーマルヘッド) にて記録画像を得て、記録画像濃度をマ

クベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した（Da）。次いで、得られた記録画像を60℃環境下に24時間保存し、再び記録画像濃度を測定した（Db）。これら記録画像濃度から画像残存率（ $Db/Da \times 100$ ）を求めた。記録画像残存率の数値が大きい方が記録画像保存性に優れる。

5

表 1 4

	支持体	地肌保存性 (白色度%)		記録画像 保 存 性 (画像残存率%)
		処理前	処理後	
実施例 9 1	古紙50% LBKP50%	92	86	80
実施例 9 2	古紙50% LBKP50%	90	83	87
実施例 9 3	古紙50% LBKP50%	89	82	91
実施例 9 4	古紙50% LBKP50%	89	81	94
実施例 9 5	古紙50% LBKP50%	91	84	81
実施例 9 6	古紙 100%	88	81	76
実施例 9 7	古紙70% LBKP30%	91	86	78
比較例 5 6	古紙50% LBKP50%	84	74	60
比施例 5 7	古紙50% LBKP50%	82	70	65
比施例 5 8	古紙50% LBKP50%	79	67	58

上記表 1 4 から明らかなごとく、実施例 9 1～9 7 は比較例 5 6～5 8 に比べ
10 地肌／記録画像の保存性に優れる。これは、電子受容性化合物として一般式（II）
で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を用いていることに因る。

実施例 9 3 は実施例 9 1 に比較して、より高い録画像保存性が得られている。
これは、一般式（II）で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を併用すること
の相乗効果に因る。

15 実施例 9 2 は実施例 9 1 に比較して、実施例 9 4 は実施例 9 3 に比較して、よ
り高い録画像保存性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導
体含有していることに因る。

実施例 9 6

〈支持体の作製〉

バガスパルプを濃度 4 % で水に分散し、ダブルディスクリファイナーを用いて、濾水度がカナディアン・スタンダード・フリーネス・テスターで 300 ml になるように叩解しパルプスラリーを得た。

- 5 このパルプスラリーに填料として軽質炭酸カルシウムと硫酸バンド、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーとカチオン化澱粉を下記に示す割合で添加し、水で希釈して 1 % スラリーとした。

軽質炭酸カルシウム	総パルプ量に対し 10 %
硫酸バンド	総パルプ量に対し 0.5 %
10 アルキルケテンダイマー	総パルプ量に対し 0.08 %
カチオン化澱粉	総パルプ量に対し 1.0 %

このスラリーを長網抄紙機により坪量 40 g/m² になるように抄造した。その原紙に、下記の配合よりなるサイズプレス液で、5 % イソプロピルアルコール水溶液で測定した 30 秒コップ吸水度が 20 g/m² になるようにサイズプレス処理

15 を行った。

酸化澱粉	3 部
スチレン／アクリル酸共重合体	0.2 部
水	96.8 部

〈分散液の調製〉

- 20 以下の方法により、分散液 96-A ~ 96-I を調製した。

〈分散液 96-A〉

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μm になるまで粉碎した。

- 25 〈分散液 96-B〉

3-(N-エチル-N-(3-エトキシ)プロピル)アミノ-6-メチル-7

ーアニリノフルオラン 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 96-C>

- 5 N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g と N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド 100 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 96-D>

- 10 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 96-E>

- 15 4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 96-F>

- 20 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 96-G>

- 25 4,4'-ビス((4-メチルフェニル)スルホニル(アミノカルボニルアミノ)ジフェニル)メタン 200 g を 10% スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g と水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 0.7 μ m になるまで粉砕した。

<分散液 96-H>

ベンジルー 2 - ナフチルエーテル 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 96 - I>

- 5 水酸化アルミニウム 200 g を 0.5 % ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 800 g 中に分散し、ホモミキサーで 10 分間攪拌した。

(1) 感熱塗工液の調製

- 10 これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 15 % 水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

分散液 96 - A	30 部
分散液 96 - C	70 部
分散液 96 - H	100 部
分散液 96 - I	50 部
15 40 % ステアリン酸亜鉛分散液	10 部
10 % 完全鹼化 PVA 水溶液	40 部

(2) 感熱塗工用紙の作製

上記で作製した支持体上に、下記の配合よりなる塗工液を固形分塗抹量として 10 g/m² になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

20 焼成カオリン	100 部
50 % スチレンブタジエン系ラテックス	24 部
水	200 部

(3) 感熱記録材料の作製

- 25 (1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m² になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。

実施例 9 7

分散液 9 6 - C を分散液 9 6 - D に置き変えた以外は、実施例 9 6 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 実施例 9 8

分散液 9 6 - C を分散液 9 6 - E に置き変えた以外は、実施例 9 6 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 9 9

10 分散液 9 6 - C を分散液 9 6 - F に置き変えた以外は、実施例 9 6 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 1 0 0

実施例 9 6 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 3 0 %、
15 広葉樹晒クラフトパルプ (L B K P) 7 0 % からなる混合パルプにした以外は、
実施例 9 6 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 1 0 1

実施例 9 6 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 1 0 %、
20 L B K P 9 0 % からなる混合パルプにした以外は、実施例 9 6 と同様にして感熱
記録材料を得た。

実施例 1 0 2

実施例 9 6 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 5 %、L
25 B K P 9 5 % からなる混合パルプにした以外は、実施例 9 6 と同様にして感熱記
録材料を得た。

実施例 103

分散液 96-A を分散液 96-B に置き変えた以外は、実施例 96 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 比較例 59

実施例 97 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを LBKP 100% にした以外は、実施例 97 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 60

10 実施例 98 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを LBKP 100% にした以外は、実施例 98 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 61

15 実施例 99 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを LBKP 100% にした以外は、実施例 99 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 62

分散液 96-C を分散液 96-G に置き変えた以外は、実施例 96 と同様にして感熱記録材料を得た。

20

以上の実施例 96 ~ 103、比較例 59 ~ 62 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 300 ~ 800 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 15 に示す。

[熱応答性]

25 大倉電機製ファクシミリ試験機 TH-PMD を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット/mm、ヘッド抵抗 1685 Ω のサーマルヘッドを使用し、ヘ

ッド電圧 21 V、パルス幅 1.0 msec で通電して印字し、発色濃度をマクベス RD-918 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大きい方が熱応答性に優れる。

5

表 15

	熱応答性
実施例 96	1.38
実施例 97	1.27
実施例 98	1.35
実施例 99	1.29
実施例 100	1.34
実施例 101	1.30
実施例 102	1.26
実施例 103	1.29
比較例 59	1.11
比較例 60	1.20
比較例 61	1.15
比較例 62	1.02

（注）実施例 96 の支持体の作製において、バカスパルプを用いず、LBKP 100%にした場合、熱応答性は 1.25 であった。

10

上記表 15 から明らかなごとく、実施例 96～103 は比較例 59～62 に比べ熱応答性に優れる。実施例 97 は比較例 59 に比較して、実施例 98 は比較例 60 に比較して、実施例 99 は比較例 61 に比較して、熱応答性に優れる。これは、支持体中に非木材パルプを含有することに因る。実施例 96 も、脚注で示しているように、LBKP 100%にした場合、熱応答性が悪くなる（1.38→1.25）。

15

実施例 96 は実施例 103 に比べ熱応答性に優れる。これは、電子供与性の染料前駆体が、一般式 (XI) で示される化合物を使用していることに因る。

実施例 96～実施例 99 は比較例 62 に比べ熱応答性に優れる。これは実施例

96～99が、電子受容性化合物としてベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体、ジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも1種以上を使用していることに因る。

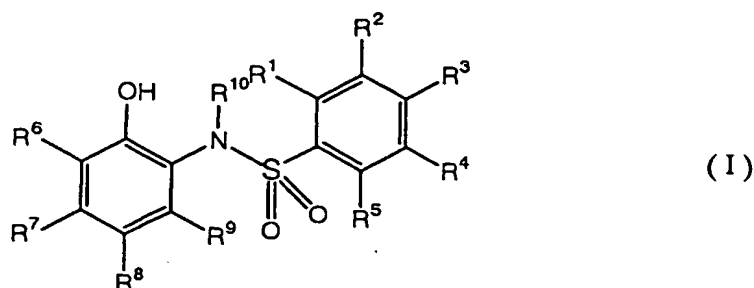
5 産業上の利用可能性

本発明によれば、熱応答性に優れた感熱記録材料を与える新規な電子受容性化合物が提供されると共に、熱応答性、地肌／記録画像の保存性、飽和濃度、画像部の耐光保存性などに優れた感熱記録材料、さらには古紙パルプを含む支持体を用いた地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料や、非木材パルプを含む支

10 持体を用いた熱応答性に優れた感熱記録材料を容易に得ることができる。

請求の範囲

1. 一般式 (I)



- 5 (式中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^1 \sim R^5$ および $R^6 \sim R^9$ のそれぞれの中から選ばれる任意の2つの基はたがいに連結して環を形成していてもよく、 R^{10} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示す。)

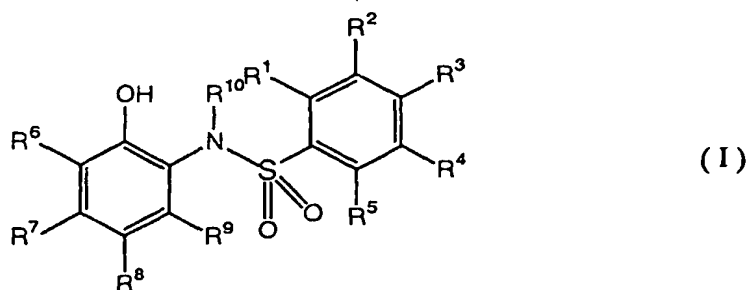
で表される電子受容性化合物。

2. 一般式 (I) において、 $R^6 \sim R^{10}$ が共に水素原子である請求項1に記載の電子受容性化合物。

- 15 3. 一般式 (I) で表される化合物が、N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドまたはN-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミドである請求項2に記載の電子受容性化合物。

4. N, N'-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-4, 4'-ビフェニルジスルホンアミドからなる電子受容性化合物。

- 20 5. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式 (I)



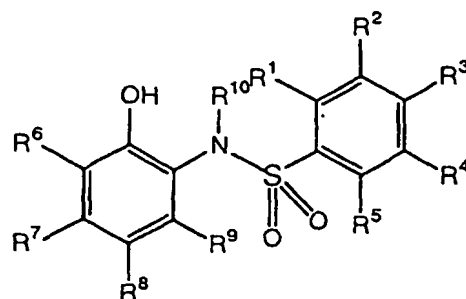
(式中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^1 \sim R^5$ および $R^6 \sim R^9$ のそれぞれの中から選ばれる任意の2つの基はたがいに連結して環を形成していてもよく、 R^{10} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示す。)

で表される電子受容性化合物およびN，N'－ビス（2－ヒドロキシフェニル）－4，4'－ビフェニルジスルホンアミドの中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録材料。

6. 感熱記録層中に、さらに、ジフェニルメタン誘導体、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体および尿素誘導体の中から選ばれる少なくとも1種の電子受容性化合物を含む請求項5に記載の感熱記録材料。

7. 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項5または6に記載の感熱記録材料。

8. 支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料、または該感熱記録材料の感熱記録層上に少なくとも1層の保護層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式(I)



(I)

(式中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^1 \sim R^5$ および $R^6 \sim R^9$ のそれぞれの中から選ばれる任意の2つの基はたがいに連結して環を形成していてもよく、 R^{10} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示す。)

で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体およびN, N'-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-4, 4'-ビフェニルジスルホンアミドの中から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする感熱記録材料。

9. 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項8に記載の感熱記録材料。

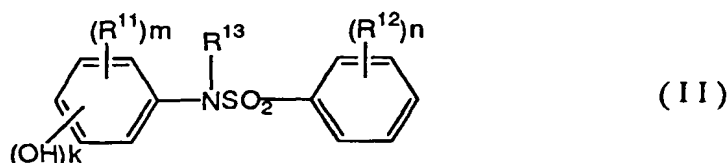
10. 下塗り層中の顔料が、JIS-K-5101による吸油量が70～800 ml/100gである吸油性顔料、または有機中空粒子である請求項8または9に記載の感熱記録材料。

11. 保護層中に、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコールおよびケイ素変性ポリビニルアルコールの中から選ばれる少なくとも1種と顔料とを主成分として含む請求項8、9または10に記載の感熱記録材料。

12. 感熱記録層または保護層あるいはその両方が、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含むものである請求項8～11のいずれか1項に記載の感熱記録材

料。

13. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式 (II)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 n は0～5の整数、 m は0～4の整数、 k は1または2を示す。)

10 で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも2種を含むことを特徴とする感熱記録材料。

14. 感熱記録層中に、一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも2種を、分子レベルで混合した混合物を含む請求項13に記載の感熱記録材料。

15 15. ベンゼンスルホンアミド誘導体2種を併用する場合、その併用比率が、重量比で1：9～9：1である請求項13または14に記載の感熱記録材料。

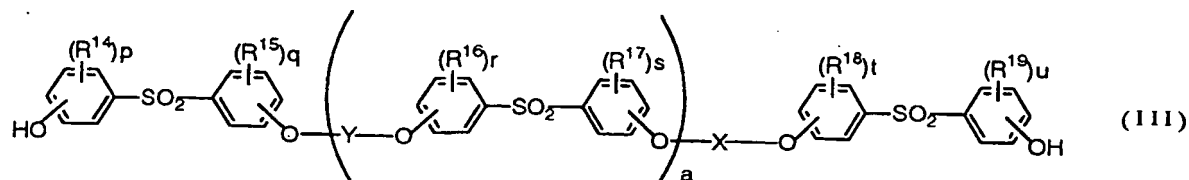
16. ベンゼンスルホンアミド誘導体が、 $\text{N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエン}$ スルホンアミドと $\text{N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエン}$ スルホンアミドとの組合わせである請求項13、14または15に記載の感熱記録材料。

17. 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項13～16のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

18. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層

を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中にベンゼンスルホンアミド誘導体、およびジフェニルスルホン誘導体を含むことを特徴とする感熱記録材料。

19. ジフェニルスルホン誘導体が、一般式 (III)



5

[式中、xおよびYはそれぞれ同じでも異なってもよく、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～12の飽和または不飽和のエーテル結合を有していてもよい二価の炭化水素基、あるいは



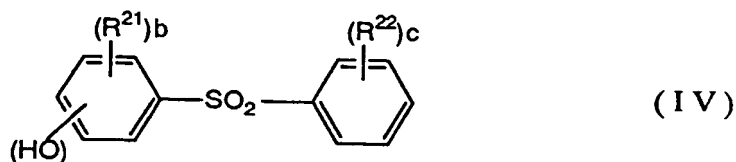
10 (R²⁰はメチレン基またはエチレン基、Tは水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

で表される基を示し、R¹⁴～R¹⁹は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基を示す。p, q, r, s, tおよびuは、それぞれ0～4の整数を示し、それらが2以上の場合は、R¹⁴～R¹⁹は、それぞれにおいても異なってもよく、aは0～10の整数を示す。]

15

で表される化合物である請求項18に記載の感熱記録材料。

20. ジフェニルスルホン誘導体が、一般式 (IV)



(IV)

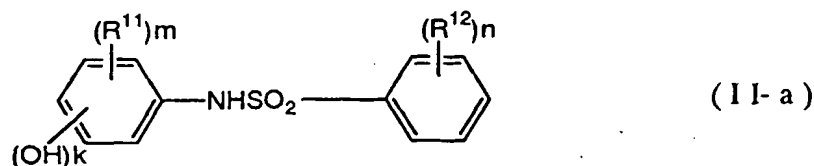
(式中、R²¹およびR²²は、それぞれ独立してハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシル基またはフェニル

20

スルホン基を示し、bは0～4の整数、cは0～5の整数を示す。)

で表される化合物である請求項18に記載の感熱記録材料。

21. ベンゼンスルホンアミド誘導体が、一般式(II-a)



- 5 (式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、nは0～5の整数、mは0～4の整数、kは1または2を示す。)

で表される化合物である請求項18、19または20に記載の感熱記録材料。

- 10 22. ベンゼンスルホンアミド誘導体とジフェニルスルホン誘導体の含有割合が、重量比で9 : 1～3 : 7である請求項18～21のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

23. 感熱記録層中に、添加剤として、一般式(V)

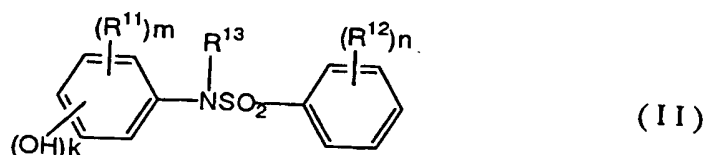


- 15 (式中、Zは酸素原子またはNH基、 R^{23} はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を示し、dは1～4の整数を示す。)

で表されるヒドロキシ安息香酸誘導体を含む請求項18～22のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

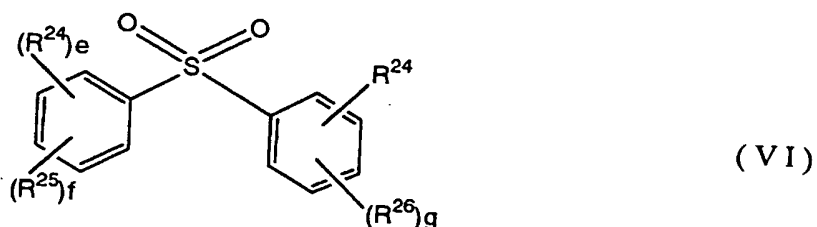
24. 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項18～23のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

25. 感熱記録層中に、一般式(II)

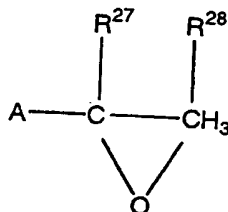


(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 n は0～5の整数、 m は0～4の整数、 k は1または2を示す。)

で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも1種を含むと共に、一般式 (VI)



[式中、 R^{24} は



(A は $-(CH_2)_h-$ 、 $-O(CH_2)_i-$ または $-O(CH_2)_jO(CH_2)_v-$ 、 R^{27} および R^{28} は、それぞれ水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、 h および i は、それぞれ0～5の整数、 j および v は、それぞれ1～5の整数を示す。)で表される基、 R^{25} および R^{26} は、それぞれハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基または置換基を有していてもよいベンジロキシ基を示し、 e は0または1、 f は0～5の整数、 g は0～4の整数を示す。]

で表されるジフェニルスルホン誘導体の中から選ばれる少なくとも1種を含む請

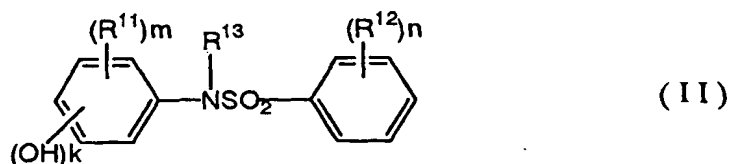
求項 18 に記載の感熱記録材料。

26. ベンゼンスルホンアミド誘導体が、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとの組合わせである請求項 25 に記載の感熱記録材料。

5 27. ジフェニルスルホン誘導体が、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホンである請求項 25 または 26 に記載の感熱記録材料。

28. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層

10 を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式 (II)

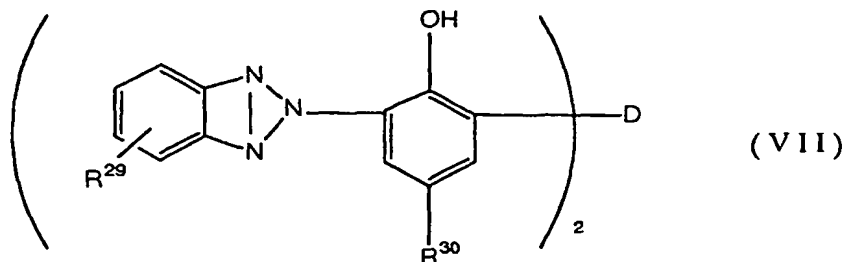


(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシル基、炭素数 2～4 のアルケニル基、炭素数 7～10 のアラルキル基または炭素数 6～14 のアリール基を示し、 n は 0～5 の整数、 m は 0～4 の整数、 k は 1 または 2 を示す。)

で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種と、紫外線吸収剤を含むことを特徴とする感熱記録材料。

29. 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール誘導体である請求項 28 に記載の感熱記録材料。

20 30. 紫外線吸収剤が、一般式 (VII)

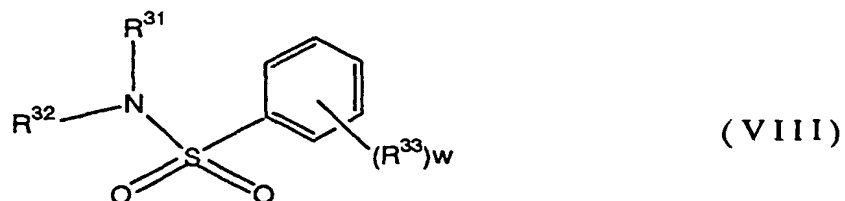


(式中、 R^{29} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリー
ル基またはアリーロキシ基、 R^{30} は炭素数1～18のアルキル基、Dは炭素数
1～8のアルキリデン基を示す。)

5 で表されるベンゾトリアゾール誘導体の二量体である請求項28または29に記
載の感熱記録材料。

31. ベンゼンスルホンアミド誘導体が、N-(2-ヒドロキシフェニル)-
p-トルエンスルホンアミドまたはN-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トル
エンスルホンアミドである請求項28、29または30に記載の感熱記録材料。

10 32. 感熱記録層中に、一般式(VIII)



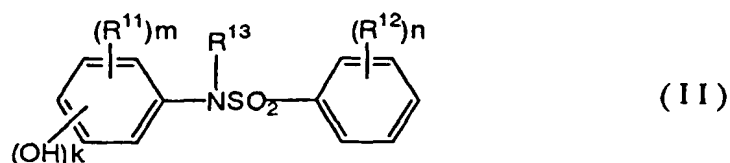
(式中、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基また
はアリール基、 R^{33} はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキ
ル基またはアリール基を示し、wは0～5の整数を示す。)

15 で表される化合物を含む請求項28～31のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

33. 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項28
～32のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

34. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱
時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層

を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式 (II)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 n は0～5の整数、 m は0～4の整数、 k は1または2を示す。)

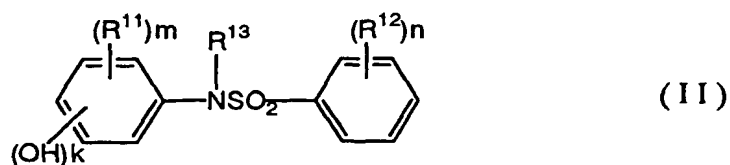
で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも1種と、芳香族イソシアネート化合物を含むことを特徴とする感熱記録材料。

35. 感熱記録層中にイミノ化合物を含む請求項34に記載の感熱記録材料。

10 36. 感熱記録層中に、一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体2種以上を含む請求項34または35に記載の感熱記録材料。

37. ベンゼンスルホンアミド誘導体が、 N -(4-ヒドロキシフェニル)- p -トルエンスルホンアミドと N -(2-ヒドロキシフェニル)- p -トルエンスルホンアミドとの組合わせである請求項34、35または36に記載の感熱記録材料。

38. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該支持体が古紙パルプを含み、かつ該電子受容性化合物として、一般式 (II)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラ

ルキル基または炭素数 6 ～ 14 のアリール基を示し、 n は 0 ～ 5 の整数、 m は 0 ～ 4 の整数、 k は 1 または 2 を示す。)

で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

5 39. ベンゼンスルホンアミド誘導体 2 種以上を併用する請求項 38 に記載の感熱記録材料。

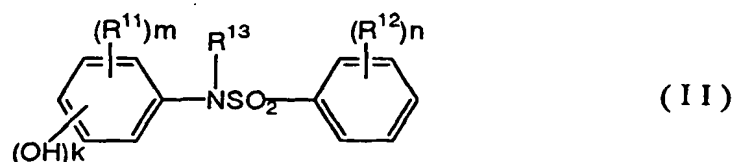
40. ベンゼンスルホンアミド誘導体が、 N -(4-ヒドロキシフェニル)- p -トルエンスルホンアミドと N -(2-ヒドロキシフェニル)- p -トルエンスルホンアミドとの組合わせである請求項 39 に記載の感熱記録材料。

10 41. 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項 38、39 または 40 に記載の感熱記録材料。

42. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料において、該支持体が非木材パルプを含み、かつ該電子受容性化合物として、ベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体およびジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

43. 支持体中の非木材パルプ含有量が 10 重量%以上である請求項 42 に記載の感熱記録材料。

20 44. ベンゼンスルホンアミド誘導体が、一般式 (II)

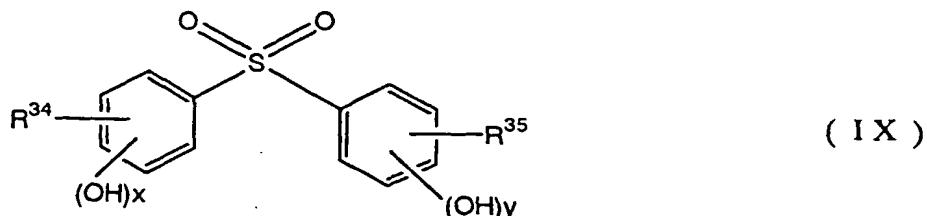


(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシル基、炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基、炭素数 7 ～ 10 のアリール基または炭素数 6 ～ 14 のアリール基を示し、 n は 0 ～ 5 の整数、 m は 0

～4の整数、kは1または2を示す。)

で表される化合物である請求項42または43に記載の感熱記録材料。

45. ジフェニルスルホン誘導体が、一般式 (IX)



- 5 (式中、 R^{34} および R^{35} は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アラルキルオキシ基またはアリールオキシ基を示し、 x は1～3の整数、 y は0～2の整数を示す。)

で表される化合物である請求項42または43に記載の感熱記録材料。

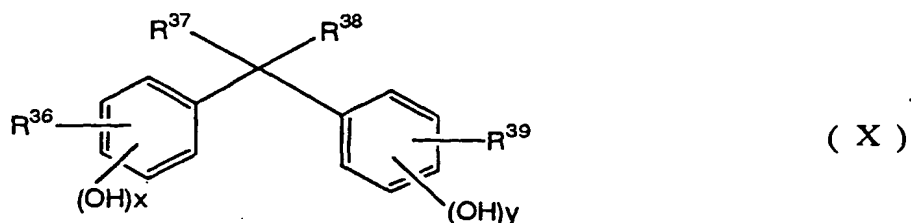
10 46. 安息香酸誘導体が、一般式 (V)



(式中、 Z は酸素原子またはNH基、 R^{23} はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を示し、 d は1～4の整数を示す。)

で表される化合物である請求項42または43に記載の感熱記録材料。

15 47. ジフェニルメタン誘導体が、一般式 (X)

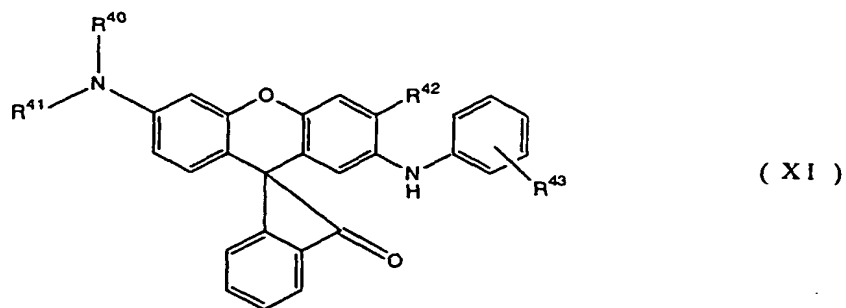


(式中、 R^{36} ～ R^{39} は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、ア

ラルキルオキシ基、アリールオキシ基またはアルコシカルボニルアルキル基を示し、 R^{37} と R^{38} は、たがいに結合して環を形成していてもよく、 x は1～3の整数、 y は0～2の整数を示す。)

で表される化合物である請求項42または43に記載の感熱記録材料。

5 48. 染料前駆体が、一般式 (XI)



(式中、 R^{40} および R^{41} は、それぞれアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、たがいに結合して環を形成していてもよく、 R^{42} は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、 R^{43} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)

10

で表されるキサンテン化合物である請求項42～47のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C311/21, C07C311/29, B41M5/26, 5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C311/00, B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
REGISTRY (STN) , CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 11-5370, A (ASAHI DENKA KOGYO K.K.), 12 January, 1999 (12.01.99), pages 3 to 9 (Family: none)	1-17, 28-48
X	JP, 2-145560, A (Kao Corporation), 05 June, 1990 (05.06.90), pages 2 to 4 (Family: none)	1-17, 28-48
X	JP, 2-25372, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 January, 1990 (26.01.90), pages 2 to 7 (Family: none)	1-17, 28-48
X	JP, 1-141786, A (Kao Corporation), 02 June, 1989 (02.06.89), pages 2 to 7 (Family: none)	1-17, 28-48
X	JP, 62-170388, A (Kanzaki Paper MFG Co., Ltd.), 27 July, 1987 (27.07.87), pages 2 to 5 (Family: none)	1-17, 28-48
X	JP, 8-282122, A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 29 October, 1996 (29.10.96),	18-27

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 October, 2000 (24.10.00)	Date of mailing of the international search report 31 October, 2000 (31.10.00)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05028

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	pages 2 to 8 (Family: none)	
X	JP, 10-264526, A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), pages 3 to 8 (Family: none)	18-27
X	JP, 10-236003, A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 08 September, 1998 (08.09.98), pages 2 to 6 (Family: none)	18-27
X	JP, 9-277716, A (Nippon Soda Co., Ltd.), 28 October, 1997 (28.10.97), pages 2 to 3, 18 to 25 (Family: none)	18-27
X	EP, 798127, A1 (Oji Paper Co.), 01 October, 1997 (01.10.97) & JP, 10-35109, A	42-48
X	WO, 97/16420, A1 (Nippon Soda Co.), 09 May, 1997 (09.05.97) & JP, 10-29969, A	42-48
X	JP, 8-11436, A (New Oji Paper Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), pages 3 to 7 (Family: none)	42-48
X	EP, 535788, A1 (New Oji Paper Co. Ltd.), 07 April, 1993 (07.04.93) & JP, 5-85059, A	42-48
X	JP, 59-190894, A (Ricoh Company, Ltd.), 29 October, 1984 (29.10.84), pages 2 to 5 (Family: none)	42-48
X	JP, 58-33494, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 February, 1983 (26.02.83), pages 1 to 3 (Family: none)	42-48
X	EP, 509783, A1 (New Oji Paper Co. Ltd.), 10 November, 1992 (10.11.92) & JP, 4-319485, A	42-48
X	JP, 60-257288, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 December, 1985 (19.12.85), pages 2 to 6 (Family: none)	42-48

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C311/21, C07C311/29, B41M5/26, 5/30		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C07C311/00, B41M5/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
REGISTRY (STN)、CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-5370, A (旭電化工業株式会社) 12. 1月. 1999 (12. 01. 99) 第3-9頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
X	JP, 2-145560, A (花王株式会社) 5. 6月. 1990 (05. 06. 90) 第2-4頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
X	JP, 2-25372, A (富士写真フイルム株式会社) 26. 1月. 1990 (26. 01. 90) 第2-7頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24. 10. 00	21.10.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 憲彦  電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 1-141786, A(花王株式会社) 2. 6月. 1989 (02. 06. 89) 第2-7頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
X	JP, 62-170388, A(神崎製紙株式会社) 27. 7月. 1987 (27. 07. 87) 第2-5頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
X	JP, 8-282122, A(日本製紙株式会社) 29. 10月. 1996 (29. 10. 96) 第2-8頁 (ファミリーなし)	18-27
X	JP, 10-264526, A(日本製紙株式会社) 6. 10月. 1998 (06. 10. 98) 第3-8頁 (ファミリーなし)	18-27
X	JP, 10-236003, A (日本製紙株式会社) 8. 9月. 1998 (08. 09. 98) 第2-6頁 (ファミリーなし)	18-27
X	JP, 9-277716, A(日本曹達株式会社) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 第2-3, 1 8-25頁 (ファミリーなし)	18-27
X	EP, 798127, A1 (Oji Paper Co.) 1. 10月. 1997 (01. 10. 97) & JP, 10-35109, A	42-48
X	WO, 97/16420, A1 (Nippon Soda Co.) 9. 5月. 1997 (09. 05. 97) & JP, 10-29969, A	42-48
X	JP, 8-11436, A(新王子製紙株式会社) 16. 1月. 1996 (16. 01. 96) 第3-7頁 (ファミリーなし)	42-48
X	EP, 535788, A1 (New Oji Paper Co. Ltd.) 7. 4月. 1993 (07. 04. 93) & JP, 5-85059, A	42-48
X	JP, 59-190894, A(株式会社リコー) 29. 10月. 1984 (29. 10. 84) 第2-5頁 (ファミリーなし)	42-48
X	JP, 58-33494, A(富士写真フィルム株式会社) 26. 2月. 1983 (26. 02. 83) 第1-3頁 (ファミリーなし)	42-48
X	EP, 509783, A1 (New Oji Paper Co. Ltd.) 10. 11月. 1992 (10. 11. 92) & JP, 4-319485, A	42-48
X	JP, 60-257288, A(富士写真フィルム株式会社) 19. 12月. 1985 (19. 12. 8 5) 第2-6頁 (ファミリーなし)	42-48

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	5, 7-14, 16-18, 22-48	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	5, 7-14, 16-18, 22-37, 42-48	有
	請求の範囲	38-41	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	5, 7-14, 16-18, 22-48	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

- 文献1. JP, 11-5370, A(旭電化工業株式会社)12.1月.1999(12.01.99)第3-9頁
 文献2. JP, 2-145560, A(花王株式会社)5.6月.1990(05.06.90)第2-4頁
 文献3. JP, 2-25372, A(富士写真フイルム株式会社)26.1月.1990(26.01.90)第2-7頁
 文献4. JP, 1-141786, A(花王株式会社)2.6月.1989(02.06.89)第2-7頁
 文献5. JP, 62-170388, A(神崎製紙株式会社)27.7月.1987(27.07.87)第2-5頁
 文献6. JP, 8-282122, A(日本製紙株式会社)29.10月.1996(29.10.96)第2-8頁
 文献7. JP, 10-264526, A(日本製紙株式会社)6.10月.1998(06.10.98)第3-8頁
 文献8. JP, 10-236003, A(日本製紙株式会社)8.9月.1998(08.09.98)第2-6頁
 文献9. JP, 9-277716, A(日本曹達株式会社)28.10月.1997(28.10.97)第2-3, 18-25頁
 文献10. EP, 798127, A1(Oji Paper Co.)1.10月.1997(01.10.97)
 文献11. WO, 97/16420, A1(Nippon Soda Co.)9.5月.1997(09.05.97)
 文献12. JP, 8-11436, A(新王子製紙株式会社)16.1月.1996(16.01.96)第3-7頁
 文献13. EP, 535788, A1(New Oji Paper Co. Ltd.)7.4月.1993(07.04.93)
 文献14. JP, 59-190894, A(株式会社リコー)29.10月.1984(29.10.84)第2-5頁
 文献15. JP, 58-33494, A(富士写真フイルム株式会社)26.2月.1983(26.02.83)第1-3頁
 文献16. EP, 509783, A1(New Oji Paper Co. Ltd.)10.11月.1992(10.11.92)
 文献17. JP, 60-257288, A(富士写真フイルム株式会社)19.12月.1985(19.12.85)第2-6頁

請求の範囲5, 7-14, 16-18, 22-37, 42-48について
 国際調査報告で示した文献1-17に対して新規性及び進歩性を有する。
 請求の範囲に記載された感熱記録材料は国際調査報告で示した文献に記載されておらず、かつ、それから容易に想到し得るものでもない。一方、本願発明は優れた性能の感熱記録材料を得ることができるという有利な効果を発揮する。

請求の範囲38-41について
 国際調査報告で示した文献1-5により進歩性を有しない。
 文献1-5にはN-(ヒドロキシフェニル)ベンゼンスルホンアミド誘導体を含む感熱記録材料が記載されているから、この支持体に古紙パルプを含むことは当業者が容易に想到し得ることであり、かつ、その効果としても、格別顕著であるとは認められない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅 1.0 msec で印字した記録画像と、
未印字の地肌を 5 日間直射日光に曝した後の濃度を、マクベス RD-918 型反
射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きいほど耐
光画像保存性に優れ、地肌は数値が小さいほど地肌かぶりが少なく、耐光地肌保
5 存性に優れる。

〔耐水性〕

熱応答性特性の評価で用いたパルス幅 1.0 msec で印字した感熱記録材料
を 20℃ の水道水に 24 時間浸漬した後、印字画像の濃度をマクベス RD-91
8 型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。記録画像の数値が大きい
10 ほど耐水画像保存性に優れる。

表 3

	熱応答性		耐可塑剤性		耐光性		耐水性
	地肌	画像	地肌	画像	地肌	画像	
実施例 27	0.05	1.29	0.05	1.27	0.25	1.07	1.13
実施例 28	0.05	1.28	0.05	1.26	0.26	1.08	1.12
実施例 29	0.05	1.28	0.05	1.25	0.25	1.07	1.12
実施例 30	0.05	1.31	0.05	1.28	0.25	1.09	1.13
実施例 31	0.05	1.30	0.05	1.28	0.25	1.08	1.12
実施例 32	0.05	1.27	0.05	1.24	0.26	1.05	1.11
実施例 33	0.05	1.31	0.05	1.29	0.26	1.11	1.15
実施例 34	0.05	1.27	0.05	1.25	0.25	1.07	1.12
実施例 35	0.05	1.26	0.05	1.24	0.25	1.05	1.08
実施例 36	0.06	1.26	0.06	1.25	0.27	1.06	1.12
実施例 37	0.06	1.26	0.06	1.25	0.24	1.05	1.11
実施例 38	0.06	1.29	0.06	1.26	0.17	1.19	1.11
実施例 39	0.06	1.29	0.06	1.27	0.19	1.17	1.12
実施例 40	0.06	1.27	0.06	1.25	0.16	1.18	1.11
比較例 29	0.05	1.12	0.05	1.10	0.26	0.93	0.98

上記表 3 から明らかなごとく、実施例 27～40 は比較例 29 に比べ熱応答性
15 に優れ、かつ、地肌／記録画像の保存性に優れる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

クベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した（Da）。次いで、得られた記録画像を60℃環境下に24時間保存し、再び記録画像濃度を測定した（Db）。これら記録画像濃度から画像残存率（ $Db/Da \times 100$ ）を求めた。記録画像残存率の数値が大きい方が記録画像保存性に優れる。

5

表 1 4

	支持体	地肌保存性 (白色度%)		記録画像 保 存 性 (画像残存率%)
		処理前	処理後	
実施例 9 1	古紙50% LBKP50%	92	86	80
実施例 9 2	古紙50% LBKP50%	90	83	87
実施例 9 3	古紙50% LBKP50%	89	82	91
実施例 9 4	古紙50% LBKP50%	89	81	94
実施例 9 5	古紙50% LBKP50%	91	84	81
実施例 9 6	古紙 100%	88	81	76
実施例 9 7	古紙70% LBKP30%	91	86	78
比較例 5 6	古紙50% LBKP50%	84	74	60
比施例 5 7	古紙50% LBKP50%	82	70	65
比施例 5 8	古紙50% LBKP50%	79	67	58

上記表 1 4 から明らかなごとく、実施例 9 1～9 7 は比較例 5 6～5 8 に比べ
10 地肌／記録画像の保存性に優れる。これは、電子受容性化合物として一般式（II）
で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を用いていることに因る。

実施例 9 3 は実施例 9 1 に比較して、より高い録画像保存性が得られている。
これは、一般式（II）で示されるベンゼンスルホンアミド誘導体を併用すること
の相乗効果に因る。

15 実施例 9 2 は実施例 9 1 に比較して、実施例 9 4 は実施例 9 3 に比較して、よ
り高い録画像保存性が得られている。これは、添加剤としてリン酸エステル誘導
体を含有していることに因る。

実施例 9 8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

〈支持体の作製〉

バガスパルプを濃度 4 % で水に分散し、ダブルディスクリファイナーを用いて、濾水度がカナディアン・スタンダード・フリーネス・テスターで 300 ml になるように叩解しパルプスラリーを得た。

- 5 このパルプスラリーに填料として軽質炭酸カルシウムと硫酸バンド、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーとカチオン化澱粉を下記に示す割合で添加し、水で希釈して 1 % スラリーとした。

軽質炭酸カルシウム	総パルプ量に対し 10 %
硫酸バンド	総パルプ量に対し 0.5 %
10 アルキルケテンダイマー	総パルプ量に対し 0.08 %
カチオン化澱粉	総パルプ量に対し 1.0 %

このスラリーを長網抄紙機により坪量 40 g/m² になるように抄造した。その原紙に、下記の配合よりなるサイズプレス液で、5 % イソプロピルアルコール水溶液で測定した 30 秒コップ吸水度が 20 g/m² になるようにサイズプレス処理

- 15 を行った。

酸化澱粉	3 部
スチレン／アクリル酸共重合体	0.2 部
水	96.8 部

〈分散液の調製〉

- 20 以下の方法により、分散液 96-A ~ 96-I を調製した。

〈分散液 98-A〉

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μm になるまで粉碎した。

- 25 〈分散液 98-B〉

3-(N-エチル-N-(3-エトキシ)プロピル)アミノ-6-メチル-7

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ーアニリノフルオラン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200g、水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が1 μ mになるまで粉碎した。

<分散液98-C>

- 5 N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド100gとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド100gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液98-D>

- 10 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液98-E>

- 15 4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液98-F>

- 20 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液98-G>

- 25 4,4'-ビス((4-メチルフェニル)スルホニル(アミノカルボニルアミノ)ジフェニル)メタン200gを10%スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液200gと水600gの混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が0.7 μ mになるまで粉碎した。

<分散液98-H>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ベンジルー 2 - ナフチルエーテル 200 g を 10 % スルホン基変性ポリビニルアルコール水溶液 200 g、水 600 g の混合物中に分散し、ビーズミルで平均粒子径が 1 μ m になるまで粉碎した。

<分散液 98 - I >

- 5 水酸化アルミニウム 200 g を 0.5 % ポリアクリル酸ナトリウム塩水溶液 800 g 中に分散し、ホモミキサーで 10 分間攪拌した。

(1) 感熱塗工液の調製

- 10 これら分散液を用い、各々の素材を下記に示す割合で混合し、感熱塗工液濃度が 15 % 水溶液になるように添加水を加え、充分攪拌して感熱塗工液を調製した。

分散液 98 - A 30 部

分散液 98 - C 70 部

分散液 98 - H 100 部

分散液 98 - I 50 部

- 15 40 % ステアリン酸亜鉛分散液 10 部

10 % 完全鹼化 PVA 水溶液 40 部

(2) 感熱塗工用紙の作製

上記で作製した支持体上に、下記の配合よりなる塗工液を固形分塗抹量として 10 g/m² になる様に塗工、乾燥して、感熱塗工用紙を作製した。

- 20 焼成カオリン 100 部

50 % スチレンブタジエン系ラテックス 24 部

水 200 部

(3) 感熱記録材料の作製

- (1) で作製した感熱塗工液を (2) で作製した感熱塗工用紙上に、染料前駆体の塗工量で 0.3 g/m² になる様に塗工、乾燥して感熱記録材料を作製した。
- 25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

実施例 9 9

分散液 9 8 - C を分散液 9 8 - D に置き変えた以外は、実施例 9 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 実施例 1 0 0

分散液 9 8 - C を分散液 9 8 - E に置き変えた以外は、実施例 9 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 1 0 1

10 分散液 9 8 - C を分散液 9 8 - F に置き変えた以外は、実施例 9 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 1 0 2

実施例 9 8 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 3 0 %、
15 広葉樹晒クラフトパルプ (L B K P) 7 0 % からなる混合パルプにした以外は、
実施例 9 8 と同様にして感熱記録材料を得た。

実施例 1 0 3

実施例 9 8 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 1 0 %、
20 L B K P 9 0 % からなる混合パルプにした以外は、実施例 9 8 と同様にして感熱
記録材料を得た。

実施例 1 0 4

実施例 9 8 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプをバガスパルプ 5 %、L
25 B K P 9 5 % からなる混合パルプにした以外は、実施例 9 8 と同様にして感熱記
録材料を得た。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

実施例 105

分散液 98-A を分散液 98-B に置き変えた以外は、実施例 98 と同様にして感熱記録材料を得た。

5 比較例 59

実施例 99 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを L B K P 100% にした以外は、実施例 99 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 60

10 実施例 100 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを L B K P 100% にした以外は、実施例 100 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 61

15 実施例 101 の支持体作製に於いて用いたバガスパルプを L B K P 100% にした以外は、実施例 101 と同様にして感熱記録材料を得た。

比較例 62

分散液 98-C を分散液 98-G に置き変えた以外は、実施例 98 と同様にして感熱記録材料を得た。

20

以上の実施例 98 ~ 105、比較例 59 ~ 62 で作製した感熱記録材料を感熱塗工面のベック平滑度が 300 ~ 800 秒になるようにカレンダー処理した後、以下の評価に供した。評価結果を表 15 に示す。

[熱応答性]

25 大倉電機製ファクシミリ試験機 T H - P M D を用いて印字テストを行った。ドット密度 8 ドット/mm、ヘッド抵抗 1685 Ω のサーマルヘッドを使用し、ヘ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ッド電圧21V、パルス幅1.0msecで通電して印字し、発色濃度をマクベスRD-918型反射濃度計（ビジュアルフィルター）で測定した。数値の大きい方が熱応答性に優れる。

5

表15

	熱応答性
実施例 98	1.38
実施例 99	1.27
実施例 100	1.35
実施例 101	1.29
実施例 102	1.34
実施例 103	1.30
実施例 104	1.26
実施例 105	1.29
比較例 59	1.11
比較例 60	1.20
比較例 61	1.15
比較例 62	1.02

（注）実施例98の支持体の作製において、バカスパルプを用いず、LBKP100%にした場合、熱応答性は1.25であった。

10

上記表15から明らかなごとく、実施例98～105は比較例59～62に比べ熱応答性に優れる。実施例99は比較例59に比較して、実施例100は比較例60に比較して、実施例101は比較例61に比較して、熱応答性に優れる。これは、支持体中に非木材パルプを含有することに因る。実施例98も、脚注で示しているように、LBKP100%にした場合、熱応答性が悪くなる（1.38→1.25）。

15

実施例98は実施例105に比べ熱応答性に優れる。これは、電子供与性の染料前駆体が、一般式（XI）で示される化合物を使用していることに因る。

実施例98～実施例101は比較例62に比べ熱応答性に優れる。これは実施

THIS PAGE BLANK (USPTO)

例 98～101 が、電子受容性化合物としてベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体、ジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種以上を使用していることに因る。

5 産業上の利用可能性

本発明によれば、熱応答性に優れた感熱記録材料を与える新規な電子受容性化合物が提供されると共に、熱応答性、地肌／記録画像の保存性、飽和濃度、画像部の耐光保存性などに優れた感熱記録材料、さらには古紙パルプを含む支持体を用いた地肌／記録画像の保存性に優れた感熱記録材料や、非木材パルプを含む支

10 持体を用いた熱応答性に優れた感熱記録材料を容易に得ることができる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

請求の範囲

1. (削除)

5

2. (削除)

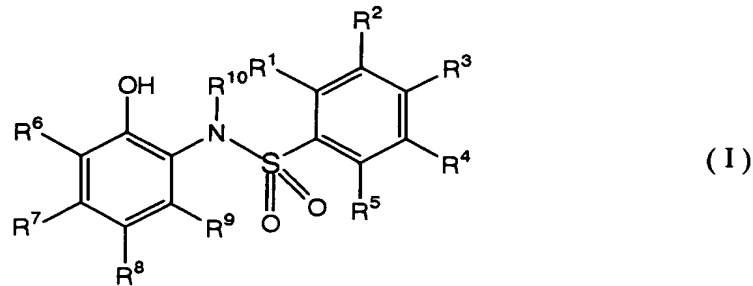
3. (削除)

10

4. (削除)

15 5. (補正後) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式 (I)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(式中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^1 \sim R^5$ および $R^6 \sim R^9$ のそれぞれの中から選ばれる任意の2つの基はたがいに連結して環を形成していてもよく、 R^{10} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示す。)

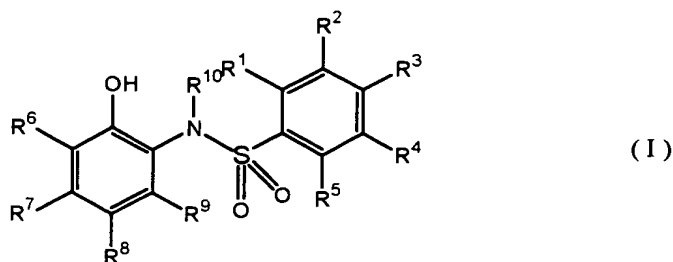
で表される電子受容性化合物およびN，N'ービス（2ーヒドロキシフェニル）ー4，4'ービフェニルジスルホンアミドの中から選ばれる少なくとも1種と、ジフェニルメタン誘導体、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体および尿素誘導体の中から選ばれる少なくとも1種の電子受容性化合物とを含むことを特徴とする感熱記録材料。

6. (削除)

7. (補正後) 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項5に記載の感熱記録材料。

8. (補正後) 支持体上に顔料と接着剤を主成分として含有する下塗り層と、電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有する感熱記録材料、または該感熱記録材料の感熱記録層上に少なくとも1層の保護層を有する感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式(I)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(式中、 $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 $R^1 \sim R^5$ および $R^6 \sim R^9$ のそれぞれの中から選ばれる任意の2つの基はたがいに連結して環を形成していてもよく、 R^{10} は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示す。)

で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体およびジフェニルメタン誘導体、安息香酸誘導体、サリチル酸誘導体、ジフェニルスルホン誘導体および尿素誘導体の中から選ばれる少なくとも1種の電子受容性化合物を含むことを特徴とする感熱記録材料。

9. 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項8に記載の感熱記録材料。

10. 下塗り層中の顔料が、JIS-K-5101による吸油量が70～800 ml/100 gである吸油性顔料、または有機中空粒子である請求項8または9に記載の感熱記録材料。

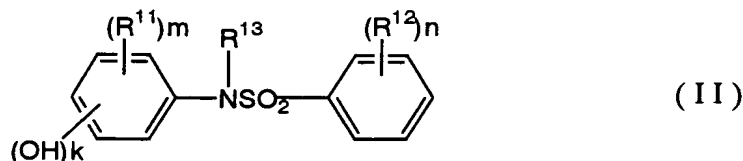
11. 保護層中に、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ジアセトン変性ポリビニルアルコールおよびケイ素変性ポリビニルアルコールの中から選ばれる少なくとも1種と顔料とを主成分として含む請求項8、9または10に記載の感熱記録材料。

12. 感熱記録層または保護層あるいはその両方が、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を含むものである請求項8～11のいずれか1項に記載の感熱記録材

THIS PAGE BLANK (USPTO)

料。

13. (補正後) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式 (II)



5

(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 n は0～5の整数、 m は0～4の整数、 k は1または2を示す。)

10 で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる2種を含み、2種のベンゼンスルホンアミド誘導体の併用比率が、重量比で1：9～9：1であることを特徴とする感熱記録材料。

14. (補正後) 感熱記録層中に、一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる2種を、分子レベルで混合した混合物を含む請求項
15 13に記載の感熱記録材料。

15. (削除)

16. (補正後) ベンゼンスルホンアミド誘導体が、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドとの組合わせである請求項13または14に記載の感
20 熱記録材料。

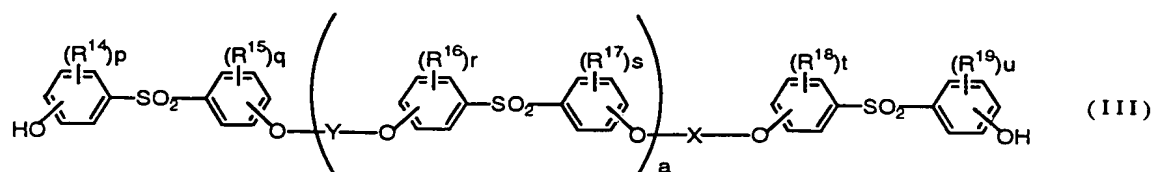
17. (補正後) 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項13、14または16のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

18. (補正後) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する

THIS PAGE BLANK (USPTO)

感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中にベンゼンスルホンアミド誘導体、およびジフェニルスルホン誘導体を含み、

ジフェニルスルホン誘導体が、一般式 (III)



- 5 [式中、xおよびYはそれぞれ同じでも異なってもよく、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～12の飽和または不飽和のエーテル結合を有していてもよい二価の炭化水素基、あるいは

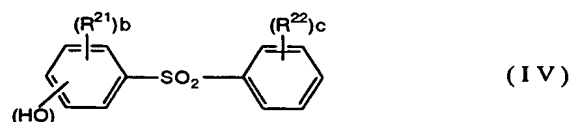


(R²⁰はメチレン基またはエチレン基、Tは水素原子または炭素数1～4のアル

- 10 キル基を示す。)

で表される基を示し、R¹⁴～R¹⁹は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基またはアルケニル基を示す。p, q, r, s, tおよびuは、それぞれ0～4の整数を示し、それらが2以上の場合は、R¹⁴～R¹⁹は、それぞれにおいて同じでも異なってもよく、aは0～10の整数を示す。]

- 15 で表される化合物、または、一般式 (IV)

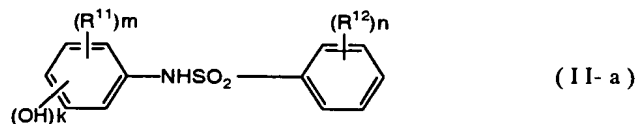


(式中、R²¹およびR²²は、それぞれ独立してハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシル基またはフェニルスルホン基を示し、bは0～4の整数、cは0～5の整数を示す。)

- 20 で表される化合物であり、

ベンゼンスルホンアミド誘導体が、一般式 (II-a)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(式中、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 n は0～5の整数、 m は0～4の整数、 k は1または2を示す。)

で表される化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

19. (削除)

20. (削除)

10

15

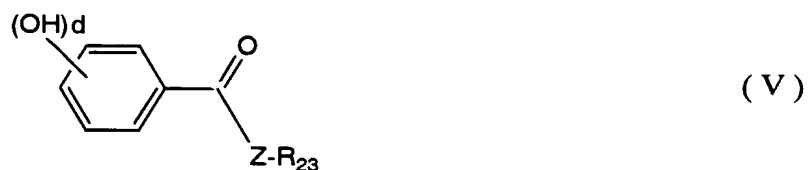
20

THIS PAGE BLANK (USPTO)

21. (削除)

22. (補正後) ベンゼンスルホンアミド誘導体とジフェニルスルホン誘導体の含有割合が、重量比で9:1~3:7である請求項18に記載の感熱記録材料。

23. (補正後) 感熱記録層中に、添加剤として、一般式(V)



5

(式中、Zは酸素原子またはNH基、R²³はアルキル基、アルケニル基、アラルキル基またはアリール基を示し、dは1~4の整数を示す。)

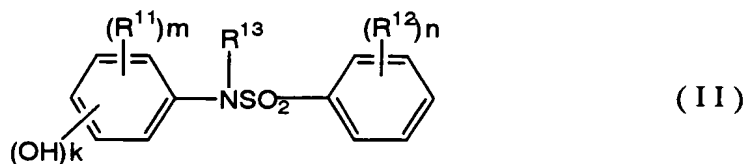
で表されるヒドロキシ安息香酸誘導体を含む請求項18または22に記載の感熱記録材料。

10 24. (補正後) 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項18、22または23のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

25. (補正後) 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱層を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式(II)

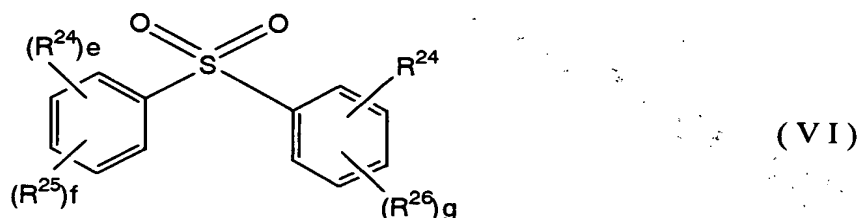
15

THIS PAGE BLANK (USPTO)

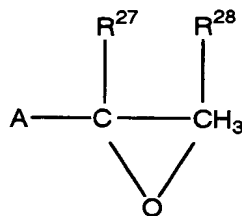


(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 n は0～5の整数、 m は0～4の整数、 k は1または2を示す。)

で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも1種を含むと共に、一般式 (VI)



[式中、 R^{24} は



10

(A は $-(CH_2)_h-$ 、 $-O(CH_2)_i-$ または $-O(CH_2)_jO(CH_2)_v-$ 、 R^{27} および R^{28} は、それぞれ水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示し、 h および i は、それぞれ0～5の整数、 j および v は、それぞれ1～5の整数を示す。)で表される基、 R^{25} および R^{26} は、それぞれハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基または置換基を有していてもよいベンジロキシ基を示し、 e は0または1、 f は0～5の整数、 g は0～4の整数を示す。]

15

で表されるジフェニルスルホン誘導体の中から選ばれる少なくとも1種を含むこ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

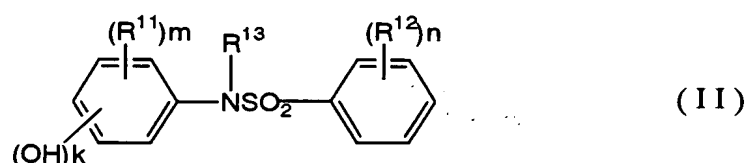
とを特徴とする感熱記録材料。

26. (補正後) ベンゼンスルホンアミド誘導体が、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドおよび/またはN-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドである請求項25に記載の感熱記録材料。

5 27. ジフェニルスルホン誘導体が、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホンである請求項25または26に記載の感熱記録材料。

28. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層

10 を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式(II)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 n は0～5の整数、 m は0～4の整数、 k は1または2を示す。)

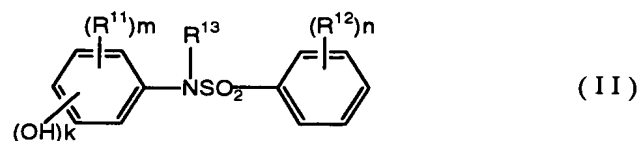
で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも1種と、紫外線吸収剤を含むことを特徴とする感熱記録材料。

29. 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール誘導体である請求項28に記載の感熱記録材料。

20 30. 紫外線吸収剤が、一般式(VII)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

を設けた感熱記録材料において、該感熱記録層中に、一般式 (II)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数6～14のアリール基を示し、 n は0～5の整数、 m は0～4の整数、 k は1または2を示す。)

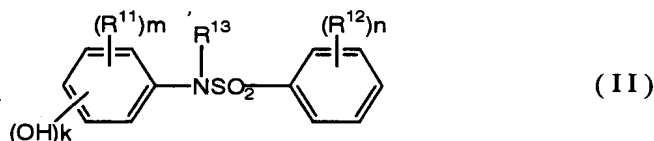
で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体の中から選ばれる少なくとも1種と、芳香族イソシアネート化合物を含むことを特徴とする感熱記録材料。

35. 感熱記録層中にイミノ化合物を含む請求項34に記載の感熱記録材料。

10 36. 感熱記録層中に、一般式 (II) で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体2種以上を含む請求項34または35に記載の感熱記録材料。

37. (補正後) ベンゼンスルホンアミド誘導体が、 $\text{N}-(4\text{-ヒドロキシフェニル})-\text{p}$ -トルエンスルホンアミドまたは、 $\text{N}-(4\text{-ヒドロキシフェニル})-\text{p}$ -トルエンスルホンアミドと $\text{N}-(2\text{-ヒドロキシフェニル})-\text{p}$ -トルエンスルホンアミドとの組み合わせである請求項34、35または36に記載の感熱記録材料。

38. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色である染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料において、該支持体が古紙パルプを含み、かつ該電子受容性化合物として、一般式 (II)



(式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数7～10のアラ

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ルキル基または炭素数 6 ～ 14 のアリール基を示し、n は 0 ～ 5 の整数、m は 0 ～ 4 の整数、k は 1 または 2 を示す。)

で表されるベンゼンスルホンアミド誘導体を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

5 39. ベンゼンスルホンアミド誘導体 2 種以上を併用する請求項 38 に記載の感熱記録材料。

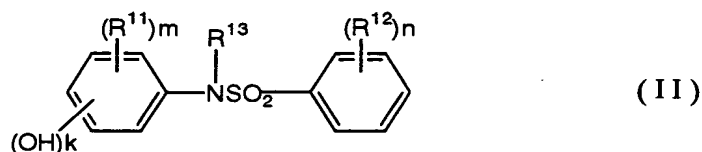
40. (補正後) ベンゼンスルホンアミド誘導体が、N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミド、または N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドと N-(2-ヒドロキシフェニル)-p-トルエン
10 スルホンアミドとの組み合わせである請求項 39 に記載の感熱記録材料。

41. 感熱記録層中に、添加剤としてリン酸エステル誘導体を含む請求項 38、39 または 40 に記載の感熱記録材料。

42. 支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体と、加熱時反応して該染料前駆体を発色させる電子受容性化合物とを含有する感熱記録層を有
15 する感熱記録材料において、該支持体が非木材パルプを含み、かつ該電子受容性化合物として、ベンゼンスルホンアミド誘導体、ジフェニルスルホン誘導体、安息香酸誘導体およびジフェニルメタン誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種を用いたことを特徴とする感熱記録材料。

43. 支持体中の非木材パルプ含有量が 10 重量%以上である請求項 42 に記載の感熱記録材料。
20

44. ベンゼンスルホンアミド誘導体が、一般式 (II)



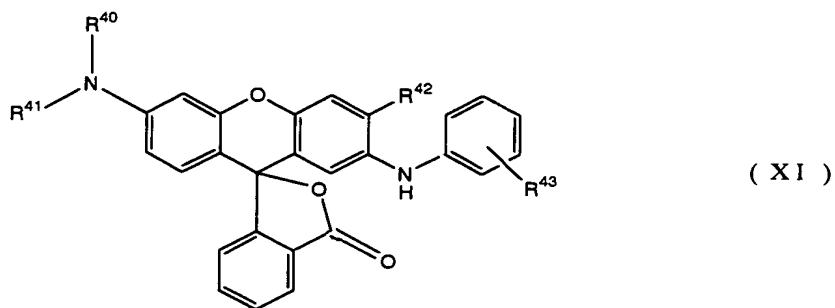
(式中、R¹¹、R¹²および R¹³は、それぞれ炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシル基、炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基、炭素数 7 ～ 10 のアラ
25 ルキル基または炭素数 6 ～ 14 のアリール基を示し、n は 0 ～ 5 の整数、m は 0

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ラルキルオキシ基、アリールオキシ基またはアルコキシカルボニルアルキル基を示し、 R^{37} と R^{38} は、たがいに結合して環を形成していてもよく、 x は1～3の整数、 y は0～2の整数を示す。)

で表される化合物である請求項42または43に記載の感熱記録材料。

5 48. (補正後) 染料前駆体が、一般式 (XI)



(式中、 R^{40} および R^{41} は、それぞれアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、たがいに結合して環を形成していてもよく、 R^{42} は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、 R^{43} は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)

で表されるキサンテン化合物である請求項42～47のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

THIS PAGE BLANK (USPTO)



P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
[P C T 1 8 条、P C T 規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 NP-01722W	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/05028	国際出願日 (日.月.年) 27.07.00	優先日 (日.月.年) 31.08.99	
出願人 (氏名又は名称) 三菱製紙株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C311/21, C07C311/29, B41M5/26, 5/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C311/00, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN)、CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-5370, A (旭電化工業株式会社) 12. 1月. 1999 (12. 01. 99) 第3-9頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
X	JP, 2-145560, A (花王株式会社) 5. 6月. 1990 (05. 06. 90) 第2-4頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
X	JP, 2-25372, A (富士写真フイルム株式会社) 26. 1月. 1990 (26. 01. 90) 第2-7頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 10. 00

国際調査報告の発送日

24.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦



4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 1-141786, A(花王株式会社)2. 6月. 1989(02. 06. 89)第2-7頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
X	JP, 62-170388, A(神崎製紙株式会社)27. 7月. 1987(27. 07. 87)第2-5頁 (ファミリーなし)	1-17, 28-48
X	JP, 8-282122, A(日本製紙株式会社)29. 10月. 1996(29. 10. 96)第2-8頁 (ファミリーなし)	18-27
X	JP, 10-264526, A(日本製紙株式会社)6. 10月. 1998(06. 10. 98)第3-8頁 (ファミリーなし)	18-27
X	JP, 10-236003, A(日本製紙株式会社)8. 9月. 1998(08. 09. 98)第2-6頁 (ファミリーなし)	18-27
X	JP, 9-277716, A(日本曹達株式会社)28. 10月. 1997(28. 10. 97)第2-3, 1 8-25頁 (ファミリーなし)	18-27
X	EP, 798127, A1(Oji Paper Co.)1. 10月. 1997(01. 10. 97) & JP, 10-35109, A	42-48
X	WO, 97/16420, A1(Nippon Soda Co.)9. 5月. 1997(09. 05. 97) & JP, 10-29969, A	42-48
X	JP, 8-11436, A(新王子製紙株式会社)16. 1月. 1996(16. 01. 96)第3-7頁 (ファミリーなし)	42-48
X	EP, 535788, A1(New Oji Paper Co. Ltd.)7. 4月. 1993(07. 04. 93) & JP, 5-85059, A	42-48
X	JP, 59-190894, A(株式会社リコー)29. 10月. 1984(29. 10. 84)第2-5頁 (ファミリーなし)	42-48
X	JP, 58-33494, A(富士写真フィルム株式会社)26. 2月. 1983(26. 02. 83) 第1-3頁 (ファミリーなし)	42-48
X	EP, 509783, A1(New Oji Paper Co. Ltd.)10. 11月. 1992(10. 11. 92) & JP, 4-319485, A	42-48
X	JP, 60-257288, A(富士写真フィルム株式会社)19. 12月. 1985(19. 12. 8 5)第2-6頁 (ファミリーなし)	42-48

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference NP-01722W	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05028	International filing date (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)	Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 311/21, 311/29, B41M 5/26, 5/30		
Applicant MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of <u>21</u> sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 08 September 2000 (08.09.00)	Date of completion of this report 11 July 2001 (11.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05028

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1-91,93-135, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 92,136-143, filed with the letter of 02 April 2001 (02.04.2001)
- ☒ the claims:
pages 9-12,27-36,38,39,41-47, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 5,7,8,13,14,16-18,22-26,37,40,48, filed with the letter of 02 April 2001 (02.04.2001)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 1-4,6,15,19-21
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/05028

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	5,7-14,16-18,22-48	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	5,7-14,16-18,22-37,42-48	YES
	Claims	38-41	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	5,7-14,16-18,22-48	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 11-5370, A (Asahi Denka Kogyo K.K.) 12 January 1999 (12.01.99) pp. 3-9
 Document 2: JP, 2-145560, A (Kao Corp.) 5 June 1990 (05.06.90) pp. 2-4
 Document 3: JP, 2-25372, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 26 January 1990 (26.01.90) pp. 2-7
 Document 4: JP, 1-141786, A (Kao Corp.) 2 June 1989 (02.06.89) pp. 2-7
 Document 5: JP, 62-170388, A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.) 27 July 1987 (27.07.87) pp. 2-5
 Document 6: JP, 8-282122, A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.) 29 October 1996 (29.10.96) pp. 2-8
 Document 7: JP, 10-264526, A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.) 6 October 1998 (06.10.98) pp. 3-8
 Document 8: JP, 10-236003, A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.) 8 September 1998 (08.09.98) pp. 2-6
 Document 9: JP, 9-277716, A (Nippon Soda Co., Ltd.) 28 October 1997 (28.10.97) pp. 2-3, 18-25
 Document 10: EP, 798127, A1 (Oji Paper Co.) 1 October 1997 (01.10.97)
 Document 11: WO, 97/16420, A1 (Nippon Soda Co.) 9 May 1997 (09.05.97)
 Document 12: JP, 8-11436, A (New Oji Paper Co., Ltd.) 16 January 1996 (16.01.96) pp. 3-7
 Document 13: EP, 535788, A1 (New Oji Paper Co., Ltd.) 7 April 1993 (07.04.93)
 Document 14: JP, 59-190894, A (Ricoh Co., Ltd.) 29 October 1984 (29.10.84) pp. 2-5
 Document 15: JP, 58-33494, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 26 February 1983 (26.02.83) pp. 1-3
 Document 16: EP, 509783, A1 (New Oji Paper Co., Ltd.) 10 November 1992 (10.11.92)
 Document 17: JP, 60-257288, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 19 December 1985 (19.12.85) pp. 2-6

Claims 5, 7-14, 16-18, 22-37, and 42-48

The inventions set forth in these Claims appear to be novel and appear to involve an inventive step with respect to documents 1-17 cited in the international search report.

None of the documents cited in the international search report describe the thermal recording material set forth in these Claims, and persons skilled in the art cannot easily conceive of this matter based on those descriptions. Furthermore, the inventions in these Claims provide the advantage of a thermal recording material with superior performance.

Claims 38-41

Based on the descriptions in documents 1-5 cited in the international search report, the inventions in Claims 38-41 do not appear to involve an inventive step.

Documents 1-5 describe a thermal recording material containing N-(hydroxyphenyl) benzene sulfone amide derivatives, and persons skilled in the art can easily conceive of the fact that this supporting material contains used paper pulp. Furthermore, this examination does not recognize any particularly outstanding advantage thereby.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIPE/JCWS

APR - 1 2007

RECEIVED

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 08 March 2001 (08.03.01)	
International application No.: PCT/JP00/05028	Applicant's or agent's file reference: NP-01722W
International filing date: 27 July 2000 (27.07.00)	Priority date: 31 August 1999 (31.08.99)
Applicant: HIZATATE, Shoji et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:
08 September 2000 (08.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

Original (for submission) - printed on 27.07.2000 Thursday 12:06:22 PM

0 0-1	For receiving Office use only International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4 0-4-1	Form-PCT/RO/101 PCT Request Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.07.2000)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	Japanese Patent Office (RO/JP)
0-7	Applicant's or agent's file reference	NP-01722W
I	Title of invention	Electron-Accepting Compound and Heat Sensitive Recording Material
II	Applicant	
II-1	This person is:	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4en	Name	MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.
II-5en	Address:	4-2, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan
II-6	State of nationality	JP
II-7	State of residence	JP
II-8	Telephone No.	03-3213-3642
II-9	Facsimile No.	03-3214-4535
III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is:	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4en	Name (Last, First)	HIZATATE, Shoji
III-1-5en	Address:	c/o MITSUBISHI PAPER MILLS LTD. 4-2, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan
III-1-6	State of nationality	JP
III-1-7	State of residence	JP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

Original (for submission) - printed on 27.07.2000 Thursday 12:06:22 PM

III-2	Applicant and/or inventor	
III-2-1	This person is:	applicant and inventor
III-2-2	Applicant for	US only
III-2-4en	Name (Last, First)	TSUKADA, Hidetaka
III-2-5en	Address:	c/o MITSUBISHI PAPER MILLS LTD. 4-2, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan
III-2-6	State of nationality	JP
III-2-7	State of residence	JP
III-3	Applicant and/or inventor	
III-3-1	This person is:	applicant and inventor
III-3-2	Applicant for	US only
III-3-4en	Name (Last, First)	KATO, Takahisa
III-3-5en	Address:	c/o MITSUBISHI PAPER MILLS LTD. 4-2, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan
III-3-6	State of nationality	JP
III-3-7	State of residence	JP
III-4	Applicant and/or inventor	
III-4-1	This person is:	applicant and inventor
III-4-2	Applicant for	US only
III-4-4en	Name (Last, First)	TAKAGI, Katsuyoshi
III-4-5en	Address:	c/o MITSUBISHI PAPER MILLS LTD. 4-2, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005 Japan
III-4-6	State of nationality	JP
III-4-7	State of residence	JP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

Original (for submission) - printed n 27.07.2000 Thursday 12:06:22 PM

IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1en	Name (Last, First)	NAKAMURA, Shizuo
IV-1-2en	Address:	3 rd Fl., ST Bldg., 24-10, Taito 2-chome, Taito-ku, Tokyo 110-0016 Japan
IV-1-3	Telephone No.	03-3832-8096
IV-1-4	Facsimile No.	03-3832-8344
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	-
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	DE JP US
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant all the expiration of that time limit.	
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	31 August 1999 (31.08.1999)
VI-1-2	Number	H11-246321
VI-1-3	Country	JP
VI-2	Priority claim of earlier national application	
VI-2-1	Filing date	6 September 1999 (06.09.1999)
VI-2-2	Number	H11-251576
VI-2-3	Country	JP
VI-3	Priority claim of earlier national application	
VI-3-1	Filing date	3 December 1999 (03.12.1999)
VI-3-2	Number	H11-344851
VI-3-3	Country	JP
VI-4	Priority claim of earlier national application	
VI-4-1	Filing date	31 January 2000 (31.01.2000)
VI-4-2	Number	2000-21474
VI-4-3	Country	JP

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

Original (for submission) - printed on 27.07.2000 Thur day 12:06:22 PM

VI-5	Priority claim of earlier national application		
VI-5-1	Filing date	1 February 2000 (01.02.2000)	
VI-5-2	Number	2000-24197	
VI-5-3	Country	JP	
VI-6	Priority claim of earlier national application		
VI-6-1	Filing date	29 February 2000 (29.02.2000)	
VI-6-2	Number	2000-53481	
VI-6-3	Country	JP	
VI-7	Priority claim of earlier national application		
VI-7-1	Filing date	29 February 2000 (29.02.2000)	
VI-7-2	Number	2000-53482	
VI-7-3	Country	JP	
VI-8	Priority claim of earlier national application		
VI-8-1	Filing date	11 April 2000 (11.04.2000)	
VI-8-2	Number	2000-109768	
VI-8-3	Country	JP	
VI-9	Priority claim of earlier national application		
VI-9-1	Filing date	11 April 2000 (11.04.2000)	
VI-9-2	Number	2000-109770	
VI-9-3	Country	JP	
VI-10	Priority claim of earlier national application		
VI-10-1	Filing date	18 April 2000 (18.04.2000)	
VI-10-2	Number	2000-116546	
VI-10-3	Country	JP	
VI-11	Priority claim of earlier national application		
VI-11-1	Filing date	9 June 2000 (09.06.2000)	
VI-11-2	Number	2000-172811	
VI-11-3	Country	JP	
V-12	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the international Bureau a certified copy of the earlier Application(s) identified above as item(s):	VI-1, VI-2, VI-3, VI-4, VI-5, VI-6, VI-7, VI-8, VI-9, VI-10, VI-11	
VII-1	International Searching Authority Chosen (ISA)	Japanese Patent Office (JPO) (ISA/JP)	
VIII	Check list	number of sheets	Electronic file(s) attached
VIII-1	Request	5	-
VIII-2	Description (excluding sequence listing part)	143	-
VIII-3	Claims	13	-
VIII-4	Abstract	1	Abst.txt
VIII-5	Drawings	0	-
VIII-7	TOTAL	162	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT REQUEST

Original (for submission) - printed n 27.07.2000 Thursday 12:06:22 PM

	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	V	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette
VIII-17	Other (specified)	Revenue stamps of Transmittal fee and search fee for receiving office	-
VIII-17	Other (specified)	Submission of certificate of payment for international fee	-
VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
VIII-19	Language of filing of the international application	Japanese	
IX-1	Signature of applicant or agent		
IX-1-1	Name (Last, First)	NAKAMURA, Shizuo	(Signature)

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/JP
10-6	Transmittal of search copy delayed Until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by The International Bureau	
------	---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT (ANNEX-FEE CALCULATION SHEET)

Original (for submission) - printed on 27.07.2000 Thursday 12:06:22 PM

(This sheet is not part of and does not count as a sheet of the international application)

0	For receiving Office use only			
0-1	International Application No.			
0-2	Date stamp of the receiving Office			
0-4	Form-PCT/RO/101 (Annex)			
0-4-1	PCT Fee Calculation Sheet Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.07.2000)		
0-9	Applicant's or agent's file reference	NP-01722W		
2	Applicant	MITSUBISHI PAPER MILLS LTD.		
12	Calculation of prescribed fees	Fee amount/multiplier	Total amounts (JPY)	
12-1	Transmittal fee T	⇒	18,000	
12-2	Search fee S	⇒	72,000	
12-3	International fee Basic fee (first 30 sheets) b1	46,000		
12-4	Remaining sheets	132		
12-5	Additional amount (X)	1,100		
12-6	Total additional amount b2	145,200		
12-7	B1 + b2 =	191,200		
12-8	Designation fees Number of designations contained in international application	3		
12-9	Number of designation fees Payable (maximum8)	3		
12-10	Amount of designation fee (X)	9,900		
12-11	Total designation fees D	29,700		
12-12	PCT-EASY fee reduction R	-14,200		
12-13	Total International fee (B+DR) I	⇒	206,700	
12-14	Fee for priority document Number of priority documents requested	11		
12-15	Fee per document (X)	1,400		
12-16	Total priority document fee P	⇒	15,400	
12-17	TOTAL FEES PAYABLE (T+S+I+P)	⇒	312,100	
12-19	Mode of payment	Transmittal fee: revenue stamps Search fee: revenue stamps International fee: bank transfer Priority document fee: revenue stamps		

VALIDATION LOG AND REMARKS

13-1-1	Applicant remarks Annotate	80850 PATENT ATTORNEY NAKAMURA Shizuo
---------------	---	---------------------------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT (ANNEX-FEE CALCULATION SHEET)

Original (for submission) - printed on 27.07.2000 Thursday 12:06:22 PM

13-2-2	Validation messages States	Green? More designations could be made. Please verify. AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW); EA: (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); EP: (AT, BE, CH, LI, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE); OA: (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, CAGA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG); AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, LI, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, KK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW)
13-2-6	Validation messages Contents	Yellow!
		Green?
13-2-9	Validation messages Annotate	Green!
13-2-10	Validation messages For receiving Office/International Bureau use only	Green?

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 03 AUG 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 NP-01722W	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/05028	国際出願日 (日.月.年) 27.07.00	優先日 (日.月.年) 31.08.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl. C07C311/21, C07C311/29, B41M5/26, 5/30		
出願人(氏名又は名称) 三菱製紙株式会社		

- 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 21 ページである。
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 国際予備審査報告の基礎
 - ☐ 優先権
 - ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 発明の単一性の欠如
 - ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ ある種の引用文献
 - ☐ 国際出願の不備
 - ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.09.00	国際予備審査報告を作成した日 11.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 前田 憲彦 印	4H 8318
電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-91, 93-135 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 92, 136-143 ページ、 02.04.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 9-12, 27-36, 38, 39, 41-47 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 5, 7, 8, 13, 14, 16-18, 項、 02.04.01 付の書簡と共に提出されたもの
請求の範囲 第 22-26, 37, 40, 48 項、 02.04.01 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 1-4, 6, 15, 19-21 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)